

# Entwicklung von funktionellen Polymerbürsten mit modularen Eigenschaften

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

Sebastian Rauch

M.Sc.

geboren am 14.09.1982 in Dessau

Die Dissertation wurde in der Zeit von November 2008 bis  
Dezember 2012 im Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt.



Gutachter: Prof. Dr. Manfred Stamm  
Prof. Dr. Dirk Kuckling

Eingereicht am: 3. April 2013

Tag der Verteidigung: 11. Juli 2013





## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Manfred Stamm für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit und deren Betreuung, sowie im Besonderen für das Vertrauen in mein wissenschaftliches Handeln und den gewährten Freiraum in dieser Zeit, sehr herzlich bedanken. Herrn Prof. Dr. Dirk Kuckling danke ich vielmals für die Übernahme des zweiten Gutachtens und die sehr hilfreiche Unterstützung in der Mitte und am Ende meiner Doktorarbeit.

Im besonderen Maße gilt mein Dank Frau Dr. Petra Uhlmann und Herrn Dr. Klaus-Jochen Eichhorn für ihre fortwährende Unterstützung, wissenschaftliche Hilfsbereitschaft sowie das Vertrauen in meine Arbeit, die durch die nützlichen Ratschläge und sehr motivierenden Diskussionen bereichert wurde.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Dirk Kuckling danke ich für die herzliche Aufnahme und stete Hilfsbereitschaft während meines Forschungsaufenthaltes an der Universität Paderborn. Besonders danken möchte ich Dr. Wolfgang Birnbaum und Dr. Artjom Döring für die sehr gute Zusammenarbeit und ihre Unterstützung bei der Polymersynthese.

Ich danke Herrn Dr. Volker Neu vom Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung für die Möglichkeit selbstständig VSM-Messungen durchführen zu können.

Ein großer Dank gilt der Analytikabteilung des IPF. Besonders danken möchte ich Herrn Roland Schulze für seine hervorragende technische Unterstützung mit den Ellipsometern, sowie den vielen interessanten und hilfreichen Fachdiskussionen. Ich danke Frau Liane Häußler und Frau Kerstin Arnhold für die Durchführung und Auswertung der zahlreichen TGA- und DSC-Messungen, Frau Petra Treppe und Christina Harnisch für die Durchführung der GPC- und HS-GC-Messungen, Frau Gudrun Adam für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dr. Hartmut Komer, sowie Herrn Andreas Korwitz für die hilfreichen NMR-Tipps.

Für ihre stete Hilfsbereitschaft bei der Realisierung von DLS-Messungen danke ich Frau Anja Caspari, sowie Herrn Leonard Schellkopf für die Durchführung der Zeta-Potentialmessungen.

Bei Herrn PD Dr. Martin Müller möchte ich mich für die Möglichkeit ATR-FTIR-Messungen selbstständig durchführen zu können recht herzlich bedanken und danke ebenso Herr Bernd Keßler für die technische Unterstützung währenddessen.

Ich danke Herrn Dr. Ulrich Oertel für die hilfreiche Zusammenarbeit bei der UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie an Polymerbürsten mit Farbstoffen, sowie Frau Bettina Pilch für die Durchführung der unzählbaren Messungen.

Weiterhin danke ich vielfach Herrn Andreas Janke für seine zahlreichen Ratschläge und nützlichen Tipps bei den AFM-Messungen, Herrn Dr. Petr Formanek und Michael Göbel für die vielen TEM-Aufnahmen, Probenpräparationen und sehr interessanten Fachgespräche, sowie Herrn Dr. Frank Simon und Dieter Pleul für die Aufnahme der vielen XPS-Spektren.

Für die unverzichtbare, logistische Unterstützung im alltäglichen Wissenschaftsbetrieb und die sehr gute Zusammenarbeit bei der Planung und Konstruktion zahlreicher Geräteentwicklungen, möchte ich mich vielfach bei den Mitarbeitern der Abteilung Beschaffung und Allgemeine Dienste, sowie der Forschungstechnik bedanken.

Der gesamten Abteilung Nanostrukturierte Materialien danke ich für die freundliche Aufnahme, angenehme Arbeitsatmosphäre, sowie die vielen bereichernden Gespräche und Diskussionen.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), sowie dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung dieser Doktorarbeit.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich von Herzen für den festen Rückhalt, der mich durch jede Facette der Arbeit begleitet hat. Besonders meiner Frau Franziska Rauch danke ich aus tiefstem Herzen für ihr Verständnis und ihre liebevolle Fürsorge während dieser Zeit.

# Inhalt

<b>1.</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>5</b>
<b>I.</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	
<b>2.</b>	<b>Polymerbürsten</b>	<b>11</b>
2.1	Präparation von Polymerbürsten	11
2.2	Theoretische Beschreibung aufgepfropfter Polymerketten	14
2.3	Wasserlösliche Polymere mit LCST-Verhalten	16
2.4	Synthese von Polymeren mittels kontrolliert radikalischer Polymerisation	18
2.5	Polymeranalogue Umsetzung mittels <i>Click</i> -Chemie	21
<b>3.</b>	<b>Superparamagnetische Nanopartikel</b>	<b>25</b>
3.1	Eigenschaften von magnetischen Nanopartikeln	25
3.2	Synthese von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Nanopartikeln	30
3.3	Modifizierungsmöglichkeiten und Anwendungsspektrum	33
<b>4.</b>	<b>Charakterisierungsmethoden</b>	<b>35</b>
4.1	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	35
4.2	Ellipsometrie	37
4.2.1	Theoretische Grundlagen	37
4.2.2	Gerätesetup	40
4.2.3	Ellipsometrie von dünnen organischen Filmen	41
4.3	ATR-FTIR-Spektroskopie	41
4.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	42
4.5	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	44
4.6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	45
4.7	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	47

## II. Experimenteller Teil

<b>5.</b>	<b>Polymer- und Nanopartikelsynthese</b>	<b>51</b>
5.1	Verwendete Geräte und Chemikalien	51
5.2	Darstellung von Azid- und Alkinfunktionalisierten Verbindungen	53
5.2.1	Synthese von 6-Azido-1-hexanol	54
5.2.2	Synthese von Azid-funktionalisiertem Rhodamin B	54
5.2.3	Synthese von 3-Azido-1-propanamin	55
5.2.4	Synthese von <i>N</i> -(3-azidopropyl)-2-chlorpropanamid	55
5.2.5	Synthese von <i>N</i> -(3-(trimethylsilyl)propargyl)acrylamid	56
5.3	Darstellung von funktionalisiertem poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)	58
5.3.1	Allgemeine Synthese der Polymere via ATRP	58
5.3.2	Analytische Daten zu den hergestellten Polymeren	62
5.3.3	Abspaltung der TMS-Schutzgruppe	62
5.4	Darstellung von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Nanopartikeln	62
5.4.1	Synthese von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Nanopartikeln	62
5.4.2	Funktionalisierung mit Polyacrylsäure	63
5.4.3	Funktionalisierung mit Azidgruppen	64
<b>6.</b>	<b>Präparation &amp; Modifizierung von Polymerbürsten</b>	<b>65</b>
6.1	Anbindung von funktionalisiertem PNiPAAm auf Oberflächen	65
6.2	Modifizierung funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten	66
6.2.1	Anbindung von Azid-funktionalisierten Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP und Rhodamin B	66
6.2.2	Anbindung von Azid-funktionalisiertem PNiPAAm	66
6.3	Präparation von Polymer-NP Kompositfilmen	67
<b>7.</b>	<b>Ellipsometriemessung und -modellierung</b>	<b>69</b>
7.1	Ablauf von <i>in situ</i> -Messungen	69
7.2	Optische Modelle für trocken und <i>in situ</i> gemessene Polymerfilme	70
7.2.1	Box-Modell und Effektiv-Medium-Theorien (EMT)	70
7.2.2	Oszillator-Modell	72
<b>III.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	
<b>8.</b>	<b>Funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten</b>	<b>77</b>
8.1	Einfluss der Funktionalisierung auf das <i>grafting to</i> -Verhalten	78
8.1.1	Mechanismus der Anbindung and die PGMA-Schicht	78
8.1.2	Beinflussung durch die Wahl der Endgruppen	80
8.1.3	Beeinflussung durch die TMS-Schutzgruppe	82
8.2	Temperaturabhängiges Schaltverhalten der Polymerbürstensysteme	84
8.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	89

<b>9.</b>	<b>PNiPAAm-Bürsten funktionalisiert mit Rhodamine B</b>	<b>91</b>
9.1	Analyse der optischen Eigenschaften	93
9.2	Bestimmung aktiver Alkingruppen auf der Oberfläche	95
9.3	Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens	99
9.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	103
<b>10.</b>	<b>Kettenverlängerung von PNiPAAm-Bürsten</b>	<b>107</b>
10.1	Einfluss der Alkingruppenkonzentration auf der Oberfläche	110
10.2	Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens	115
10.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	117
<b>11.</b>	<b>PNiPAAm-Bürsten mit funktionalisierten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln</b>	<b>121</b>
11.1	Funktionalisierung von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Nanopartikeln	121
11.2	Analyse von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP-Polymer-Kompositsystemen	125
11.2.1	Oberflächenmorphologie und Verteilung der Nanopartikel	126
11.2.2	Bestimmung der NP-Konzentration mittels Ellipsometrie	130
11.3	Anbindung von Azid-funktionalisierten Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Nanopartikeln	135
11.3.1	Oberflächenmorphologie der NP-modifizierten Polymerbürsten	136
11.3.2	Anbindung bei unterschiedlichen Pfropfungsdichten	138
11.3.3	Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens	142
11.3.4	Quellverhalten unter Einfluss eines Magnetfeldes	148
11.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	154
	<b>Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>157</b>
	Anhang	165
	Abbildungsverzeichnis	184
	Abkürzungsverzeichnis	186
	Literaturverzeichnis	190



# 1. Einleitung und Zielsetzung

Intelligente Oberflächen (*smart surfaces*) sind aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken, da sie enormes Potential für eine Vielzahl technischer, wie auch biologischer und medizinischer Anwendungen bieten. Der Zugang zu solchen mannigfaltigen Systemen erfolgt unter anderem über die Beschichtung von Festkörperoberflächen mit schaltbaren (*responsive*) Polymeren, deren physikochemische Eigenschaften durch einen externen Stimulus reversibel beeinflusst werden können.<sup>1,2</sup> Dieser äußere Reiz resultiert aus einer veränderten Systemumgebung, die durch Änderung der Temperatur, chemischen Zusammensetzung (pH, Ionenstärke, Lösungsmittel) oder mechanischen Belastung entsteht, aber auch durch den Eintrag von Licht oder elektrischen und magnetischen Feldern hervorgerufen werden kann.

Für die Herstellung intelligenter Oberflächen bieten Polymerfilme ideale Voraussetzungen, da durch Variation der Kettenlänge, Zusammensetzung, Architektur und Topologie sowohl die Charakteristik, als auch Geschwindigkeit des Schaltverhaltens beeinflusst werden kann. Neben nanostrukturierten Blockcopolymerfilmen,<sup>3-6</sup> querverbundenen und hochverzweigten Polymernetzwerken,<sup>7</sup> Formgedächtnispolymeren<sup>8,9</sup> und intelligenten Hydrogelen<sup>10-14</sup> wurden auch Hybridsysteme mit Nanopartikeln,<sup>15-19</sup> die besondere funktionelle Eigenschaften aufweisen. Eine weitere interessante Architektur bilden die so genannten Polymerbürsten.<sup>20-26</sup> Sie entstehen, wenn Makromoleküle, in einem definierten Abstand, mit einem Kettenende an eine Substratoberfläche chemisch gebunden (aufgepfropft) werden. Aufgrund der eingeschränkten Geometrie zeigen Polymerbürsten einzigartige Eigenschaften, die sie von freien Polymerketten in Lösung unterscheiden.

Polymerbürsten und aufgepfropfte Polymere gerieten erstmalig in den 50er Jahren in den Fokus der Wissenschaft.<sup>27,28</sup> Damals wurde entdeckt, dass die Koagulation von kolloidalen Partikeln, durch die Anbindung von Makromolekülen an die Partikeloberfläche, unterdrückt

werden konnte. Darüber hinaus werden die besonderen Eigenschaften der Polymerbürsten zur Steuerung der Adhäsion und Benetzung von Oberflächen,<sup>29-31</sup> sowie der kontrollierten Adsorption von Proteinen,<sup>32-36</sup> oder Kultivierung von Zellen zur Gewinnung von Gewebe<sup>37-39</sup> eingesetzt. Polymerbürsten können Trennvorgänge in der Kapillarchromatographie<sup>40</sup> gezielt beeinflussen oder als schaltbare Elektroden,<sup>41</sup> biomolekularer Motor,<sup>42-44</sup> sowie Sensorsystem mit immobilisierten Nanopartikeln<sup>45-47</sup> verwendet werden. Neben einfachen Polymerbürsten existieren auch Systeme mit zwei oder drei verschiedenen aufgefropften Polymeren.<sup>48</sup> Mit Hilfe solcher binären bzw. ternären Bürstensysteme, lassen sich Oberflächen gezielt zwischen hydrophil und hydrophob hin- und herschalten.<sup>49-53</sup> und bieten potentielle Anwendungsmöglichkeiten in der Mikrofluidik,<sup>54</sup> Sensorik<sup>55,56</sup> oder bei der Steuerung von biologischen Grenzflächenprozessen.<sup>57,58</sup>

Die Erweiterung der Eigenschaften von Polymerbürsten kann neben der Präparation von binären oder ternären Systemen auch mit Hilfe polymeranaloger Umsetzungen, z.B. durch Anwendung des Konzeptes der *Click-Chemie*,<sup>60</sup> erfolgen. Auf die Art können bereits vorhandene Polymersysteme selektiv und vor allem kovalent funktionalisiert und somit gezielte Polymerarchitekturen, sowie (bio)sensorische Systeme aufgebaut werden.<sup>61,62</sup>

Externe physikalische Stimuli, wie Temperatur, Licht oder elektrische bzw. magnetische Felder sind von großem Vorteil, da sie genau geregelt werden können und speziell bei wässrigen, biologischen Systemen, die meist einen konstanten pH-Wert und Ionenstärke benötigen, sich als „Schalter“ sehr gut eignen. Während für solche biologischen Systeme das eigentliche Milieu konstant gehalten werden muss, existiert ein relativ großzügiger Temperaturbereich, in dem die Schalteigenschaften von temperatursensitiven Polymerbürsten genutzt werden können, um Prozesse an den Grenzflächen, sowie die Eigenschaften der Oberfläche zu beeinflussen.

Das temperatursensitive Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAAm) ist eines der am besten untersuchten, wasserlöslichen Modellpolymere mit einem Phasenübergang bei einer unteren kritischen Lösungstemperatur (*lower critical solution temperature*, LCST bzw.  $T_c$ ) von ca. 31 °C.<sup>63-66</sup> Unterhalb der LCST erfolgt dabei eine Hydratation der Polymerketten und führt zu einem gequollenen, hydrophilen System, während oberhalb von  $T_c$  eine Phasenseparation auftritt und zu einem kollabierten, hydrophoben Polymersystem mit kompakter Struktur führt.<sup>67-72</sup> Mit PNiPAAm-Bürsten modifizierte Oberflächen zeigen vergleichbare Effekte, wobei diese sowohl vom Molekulargewicht, als auch von der Pfropfungsdichte abhängen.<sup>26,73,74</sup> Da sich die Phasenübergangstemperatur von ca. 31 °C nahe der physiologischen Temperatur befindet und durch Copolymerisation<sup>75-78</sup> verändert werden kann, ist dieses Polymer von großem Interesse für biomedizinische Anwendungen.



Zusätzlich zu einem temperaturgesteuerten „Schalter“ sind auch „magnetische Schalter“ von großem Interesse, da sie unter anderem durch kleine Permanentmagneten (z.B. NdFeB) relativ einfach zu applizieren sind und das Magnetfeld fast jedes Material durchdringen kann, ohne es zu zerstören. Mit Hilfe von inhomogenen Magnetfeldern (Magnetfeldgradienten) können superparamagnetische Nanopartikel (NP) bzw. NP-Hybridsysteme, bestehend aus Polymer und NP, gesteuert oder eine gerichtete Stellbewegung innerhalb des Systems erzeugt werden.<sup>18</sup> Das Phänomen des Superparamagnetismus erlaubt die Ausrichtung oder Bewegung solcher Nanopartikel in Anwesenheit eines Magnetfeldes, während diese bei Abwesenheit des Feldes keine Magnetisierung zeigen und sich wie paramagnetische Teilchen verhalten. Zu dieser Klasse von Nanopartikeln gehören unter anderem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP, die von besonderem Interesse für die Molekularbiologie, Medizin und Speichertechnologie sind. Durch die diversen Möglichkeiten der Oberflächenfunktionalisierung sind  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP für fast jede Anwendung zugänglich. So können mit Hilfe von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP Wirkstoffe an einen spezifischen Ort im Gewebe dirigiert und lokal freigesetzt werden<sup>79</sup> oder Proteine über Magnetoseparation<sup>80</sup> aus einer Lösung abgetrennt werden. Superparamagnetische NP können als Informationsträger<sup>81,82</sup> dienen oder in Kombination mit Polymeren oder Polymerbürsten zu neuartigen Hybridsystemen mit nanostrukturierten oder funktionellen Oberflächen führen.<sup>18,83,84</sup>

Gegenstand dieser Arbeit war die Entwicklung und detaillierte Charakterisierung eines neuartigen, temperatursensitiven, PNiPAAm-basierten Polymerbürstensystems mit *Click*-Funktionalität am freien Kettenende. Durch polymeranaloge Umsetzungen mit entsprechenden, funktionalisierten Molekülen, Polymeren, sowie superparamagnetischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP wurden Polymerbürstensysteme mit neuen Eigenschaften und Funktionen generiert und analysiert. Die grundlegende Voraussetzung für ein solches System ist die Synthese von bifunktionalisiertem PNiPAAm und dessen Einbindung in einen technischen Prozessierungsschritt zur Herstellung von Polymerbürsten, worauf in Kapitel 8 näher eingegangen wird. Es wurden sowohl die optischen Eigenschaften, als auch das temperaturabhängige Schaltverhalten der funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten im Detail untersucht. Als *Click*-Reaktion bzw. polymeranaloge Umsetzung zur Modifikation der Polymerbürsten wurde die dipolare 1,3-Cycloaddition von Aziden und Alkinen eingesetzt, wobei die Alkin Komponente durch das bifunktionalisierte PNiPAAm gegeben ist. Mit Hilfe von Azid-funktionalisiertem Rhodamin B wurden Aktivität und Verfügbarkeit der Alkingruppen auf der Oberfläche, sowie veränderte, optische Eigenschaften des Bürstensystems analysiert und sind Gegenstand von Kapitel 9. Die Möglichkeit der Kettenverlängerung von Polymerbürsten mittels thermisch induzierter Azid-Alkin-Cycloaddition wird in Kapitel 10 präsentiert. Sie stellt eine sehr elegante Möglichkeit dar,

um längere Polymerbürsten zu erzeugen und überwindet gleichzeitig den Nachteil der limitierten Pfropfungsdichte des Anbindungsprozesses (*grafting to*). Den Abschluss bilden zwei NP-Hybridsysteme, bestehend aus PNiPAAm(-Bürste) und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP, die in Kapitel 11 im Detail vorgestellt werden. Zum einen werden Effekte der NP auf die Eigenschaften des Polymerbürstensysteme diskutiert und zum anderen die Möglichkeit eines magnetischen Schalteffekts überprüft, mit dem die Eigenschaften der NP-modifizierten Polymerbürste magnetisch beeinflusst werden könnten.

## **Kapitel I**

### **Theoretische Grundlagen**



## 2. Polymerbürsten

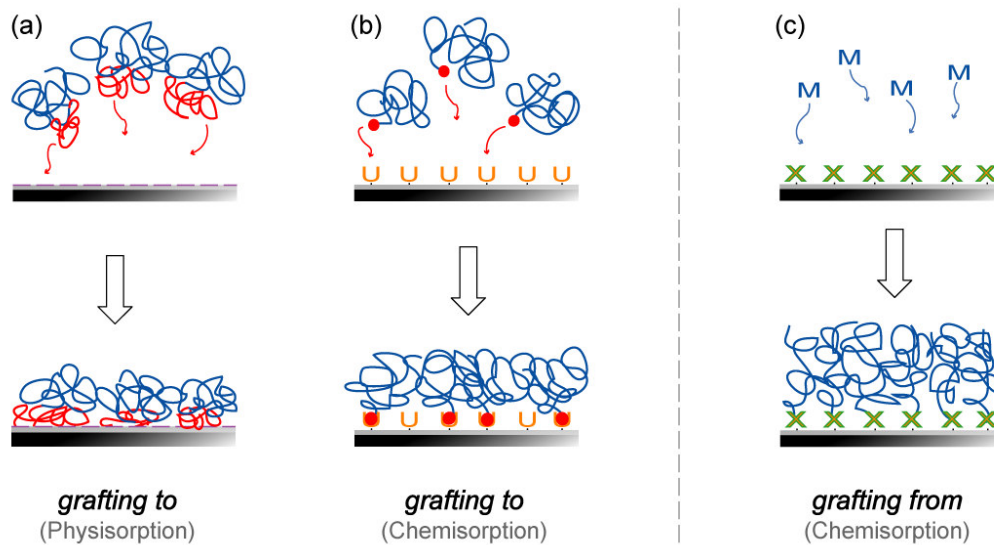
Sowohl über die theoretischen, als auch praktischen bzw. experimentellen Gesichtspunkte von Polymerbürsten wurde in den letzten Jahren bereits ausgiebig referiert. Daher wird in den folgenden Abschnitten auf die Grundlagen lediglich in zusammengefasster Form eingegangen und nur die für diese Arbeit relevanten Aspekte an entsprechender Stelle näher erläutert.

Für weitere Informationen zum Thema Polymerbürsten, sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.<sup>21,85-91</sup>

### 2.1 Präparation von Polymerbürsten

Die Präparation von Polymerbürsten kann prinzipiell auf zwei Arten durchgeführt werden: entweder nach der *grafting to*- oder *grafting from*-Methode (Abb. 2.1). Bei dem *grafting from*-Ansatz wird eine Substratoberfläche mit speziellen Initiatorgruppen funktionalisiert und die Polymerisation einer umgebenden Monomerlösung direkt an der Oberfläche initiiert.<sup>68,89,90,92</sup> Aktuelle Forschungen zeigen, dass Polymerbürsten sogar auf einer dünnen Kohlenstoffschicht, auf einem beliebigen Substrat, strukturiert erzeugt werden können.<sup>93,94</sup> Sowohl mit konventionellen, als auch kontrollierten radikalischen Polymerisationstechniken können so Polymerbürsten mit hohen Schichtdicken und Pfropfungsdichten erreicht werden.<sup>95-98</sup> Bedingt durch die hohe, lokale Konzentration an Polymerketten während der Polymerisation, können aber auch Nebenreaktionen (z.B. Kettentransfer zum Polymer) auftreten, die zu Defektstellen im Molekül führen können.<sup>99</sup>

Bei der *grafting to*-Variante kann die Anbindung von bereits synthetisierten Polymeren, je nach Wechselwirkung mit der Substratoberfläche, entweder über Physisorption<sup>100-102</sup> oder Chemisorption<sup>103-105</sup> erfolgen. Während im ersten Fall Polymerketten, vorwiegend Blockco-



**Abbildung 2.1** Präparationsmöglichkeiten von Polymerbürsten: via *grafting to*-Methode über (a) Physisorption von Polymerketten oder (b) Chemisorption endfunktionalisierter Polymere; (c) via *grafting from*-Methode durch Oberflächen-initiierte Polymerisation einer umgebenden Monomerlösung (M).

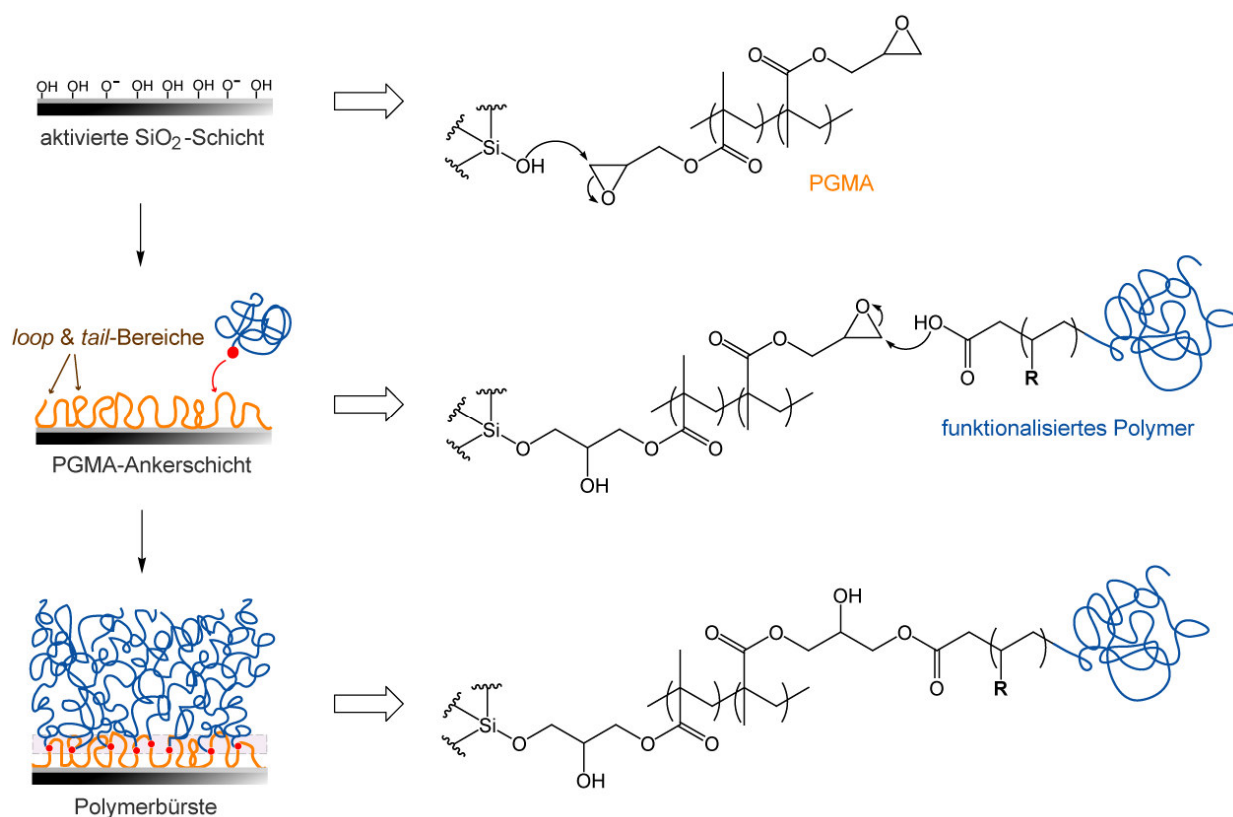
polymere, rein physikalisch (z.B. über Van der Waals- oder ionische Wechselwirkung) mit der Oberfläche interagieren, findet im zweiten Fall eine kovalente und meist irreversible Anbindung funktionalisierter Polymere mit dem Substrat statt. Dabei sind die Bindungsenergien einer kovalenten Bindung um ein vielfaches höher, als die der physikalischen Wechselwirkungen. Jedoch können Makromoleküle auch via Physisorption, durch die Ausbildung mehrerer Anbindungspunkte, irreversibel an eine Oberfläche gebunden werden.<sup>106</sup>

Im *grafting to*-Verfahren findet die kovalente Anbindung von typischerweise monoendfunktionalisierten Polymeren meist oberhalb deren Glasübergangstemperatur ( $T_g$ )<sup>107,108</sup> statt und führt durch Abschirmung von *Excluded Volume*-Wechselwirkungen zu einer Erhöhung der Pfropfungsdichte.<sup>109,110</sup> Je nach chemischer Eigenschaft bzw. Modifikation der Substratoberfläche werden Polymere mit unterschiedlichsten Endgruppen verwendet. Sowohl für Substrat als auch Polymer sollte die Funktionalisierung möglichst chemoselektiv sein, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Zu diesem Zweck werden meist Carboxy-,<sup>26,104,111</sup> Amin-<sup>112</sup> oder Vinyl-endfunktionalisierte<sup>113</sup> Makromoleküle eingesetzt und nicht angebundenes Polymer mit einem selektiven Lösungsmittel von der Oberfläche entfernt bzw. aus der Polymerbürste extrahiert.

In dieser Arbeit erfolgte die Präparation der Polymerbürsten nach der in Abb. 2.2 dargestellten Methode.<sup>114,115</sup> Hierbei fungieren Siliziumwafer mit einer nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht als Substrate. Auf diese wird, nach Aktivierung, ein dünner PGMA-Film appliziert und die Oberfläche so mit Epoxygruppen funktionalisiert. Im ersten Reaktionsschritt reagieren die

Silanolgruppen der aktivierten  $\text{SiO}_2$ -Schicht in einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit den Epoxygruppen in PGMA und binden den Polymerfilm über einen Silylether kovalent an die Oberfläche. Anschließend werden, in einer weiteren  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, die verbliebenen Epoxygruppen in der PGMA-Schicht mit einem z.B. Carboxy-endfunktionalisierten Polymer, unter Ausbildung einer Esterbindung umgesetzt. Innerhalb dieses Prozesses kann die Pfropfungsdichte durch Reaktionszeit und Temperatur kontrolliert werden. Diese ist aber bei der *grafting to*-Methode limitiert, da durch den zunehmenden, osmotischen Druck der aufgepfropften Ketten, die Diffusion weitere Ketten in der Bürstenschicht erschwert wird.<sup>21,116</sup> Daher kann mit der *grafting to*-Methode nicht immer das Bürstenregime erreicht werden.

Die Verwendung einer PGMA-Ankerschicht jedoch kann diesen Nachteil bis zu einem bestimmten Punkt kompensieren und zu relativ hohen Pfropfungsdichten führen.<sup>117</sup> Aufgrund der *loop-tail*-Struktur, die sie ausbildet, steht im Vergleich zu Selbstorganisierenden Monoschichten (z.B. 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, GPS) prinzipiell eine wesentlich höhere Anzahl an Epoxygruppen auf der Oberfläche zur Verfügung.<sup>107,118</sup> Iyer et al. errechneten z.B. eine Anzahl von  $4.5 \text{ nm}^{-2}$  an ursprünglichen Epoxgruppen in einer 1 nm dicken PGMA-Schicht ( $M_{\text{N}} = 24\,000 \text{ g/mol}$ ), wobei nach der Filmpräparation noch mind.  $1.3 \text{ nm}^{-2}$  zur Verfügung



**Abbildung 2.2** Prinzipielles Reaktionsschema (sowie Anbindungsmechanismus) der verwendeten *grafting to*-Methode zur Herstellung von Polymerbürsten auf PGMA-modifizierten Oberflächen (z.B. Siliziumwafer).

standen. Als Erklärung wird angeführt, dass während des Prozesses ca. 60 % der Epoxygruppen durch Quervernetzung abgebaut und 15-25 % für die Anbindung an die SiO<sub>2</sub>-Schicht verwendet werden. Trotzdem zeigte sich, dass die *grafting to*-Methode mit einer PGMA-Ankerschicht (vgl. GPS) wesentlich effektiver verläuft und durch eine hohe Mobilität an reaktiven Epoxygruppen in den *loop*- und *tail*-Bereichen erklärt werden kann.<sup>118</sup> Beim *grafting to*-Prozess des funktionalisierten Polymers (Abb. 2.2) kann an der Grenzfläche PGMA/Polymer ein Mischbereich bzw. eine Durchdringungszone entstehen, in der die freie Mischungsenergie ( $\Delta G_M$ ) über die Florry-Huggins Gleichung ermittelt werden kann.<sup>115</sup> Für die Anbindung von z.B. PS<sup>118</sup> und PEG<sup>115</sup> auf PGMA wurde eine Durchdringungszone von 1.8 nm bzw. 1.5-1.7 nm errechnet, die zu Oberflächen mit fraktalen Charakteristiken<sup>119</sup> führte.

## 2.2 Theoretische Beschreibung von aufgepfropften Polymerketten

Während Makromoleküle in Lösung eine knäueiförmige Gestalt annehmen und unter anderem durch den Trägheitsradius ( $R_g$ ) beschrieben werden können, erfolgt die Charakterisierung von endfunktionalisierten Polymeren, die kovalent an eine Oberfläche gebunden sind, über die Schichtdicke bzw. den Abstand der Anbindungspunkte benachbarter Polymerketten. Mit Hilfe der so genannten, reduzierten Anbindungsichte (*reduced tethered density*):<sup>21</sup>

$$\Sigma = \sigma \pi R_g^2 \quad (2.1)$$

kann abgeschätzt werden, ob und ab wann sich die aufgepfropften Polymere in einem sog. Bürstenregime befinden. Dabei ist  $\Sigma$  proportional zum Quadrat des Trägheitsradius, sowie der Pfpfungs- oder Packungsdichte:

$$\sigma = \frac{d\rho N_A}{M_N} = \frac{1}{S^2} \quad (2.2)$$

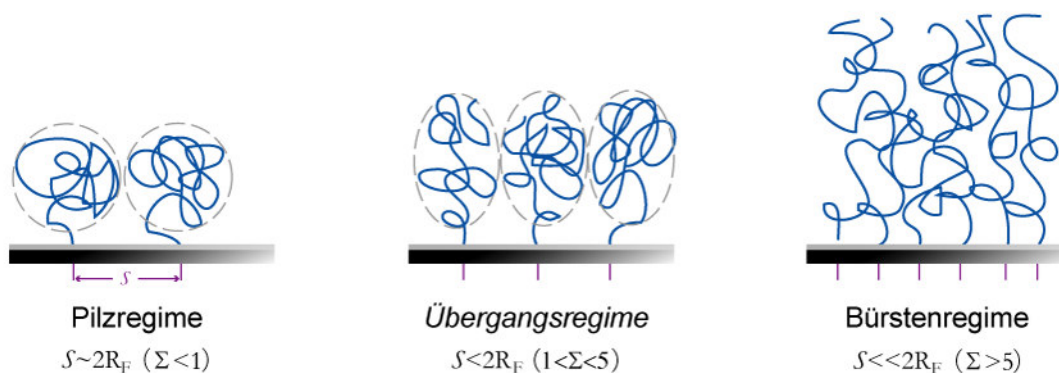
Die Pfpfungsichte  $\sigma$  der Polymerbürste kann über die Schichtdicke  $d$ , die Dichte des Polymers  $\rho$ , die Avogadrozahl  $N_A$  und das Molekulargewicht  $M_N$  des Polymers bestimmt werden und ist umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes der Anbindungspunkte  $S$ .

Die Menge an Polymer pro Einheitsfläche  $\Gamma$  kann durch die Dichte und Schichtdicke des Polymers bestimmt werden:

$$\Gamma = \rho d \quad (2.3)$$

Da die Dichte der Polymerbürste an sich oft nicht bekannt ist, wird als Näherung die Rohdichte des Polymers verwendet, um  $\sigma$  und  $\Gamma$  zu berechnen.





**Abbildung 2.3** Ausbildung unterschiedlicher Regime von aufgepfropften Polymerketten in Abhängigkeit des Abstandes der Anbindungspunkte  $S$  auf der Oberfläche bzw. der reduzierten Anbindungsichte  $\Sigma$ .

Wie bereits eingangs erwähnt, kann mit Hilfe von  $\Sigma$  abgeschätzt werden, ob sich aufgepfropfte Polymerketten in einem Bürstenregime befinden oder nur ein sog. Pilzregime (*mushroom*) ausbilden (Abb. 2.3). Dabei beschreibt  $\Sigma$  die Zahl an Polymerketten, die eine Fläche beansprucht, die eine freie nicht überlappende Kette unter den gleichen experimentellen Bedingungen normalerweise füllen würde.<sup>21</sup> Der Parameter  $\Sigma$  für den Übergang vom Pilz- zum Bürstenregime hängt stark vom ausgeschlossenen Volumen (*excluded volume*) ab und kann für jedes System individuell variieren. Jedoch konnte für unterschiedliche Systeme bereits gezeigt werden, dass ein echtes Bürstenregime oft bei  $\Sigma > 5$  vorhanden ist, während für  $1 < \Sigma < 5$  ein Übergangsregime auftritt und ab  $\Sigma < 1$  nur noch eine Pilzkonformation vorliegt (Abb. 2.3).<sup>120-122</sup> Mit Hilfe des Flory-Radius<sup>123</sup> für eine reale Polymerkette:

$$R_F \cong \alpha N^{3/5} \quad (2.3)$$

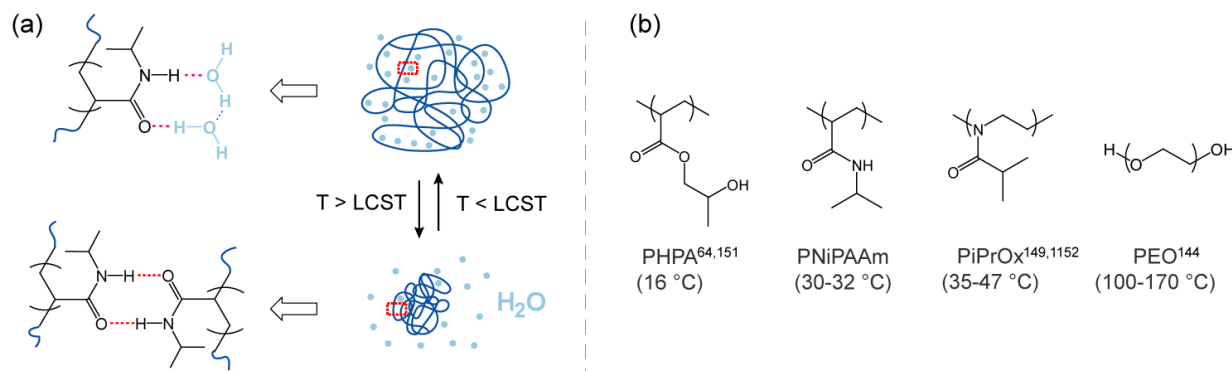
kann alternativ abgeschätzt werden, ob ein System angebundener Polymerketten ein Bürstenregime ausbilden kann oder nicht. Über die Größe einer Monomereinheit (Segmentlänge)  $\alpha$ , dem Polymerisationsgrad  $N$  wird  $R_F$  ermittelt und mit dem Abstand der Anbindungspunkte der Ketten auf der Oberfläche ( $S$ ) verglichen. Ist  $S$  wesentlich geringer als  $2R_F$ , so fangen die Ketten an sich zu überlappen und werden senkrecht zur Oberfläche gestreckt (Abb. 2.3 rechts).<sup>124,125</sup> Ob und wie stark sich eine Polymerkette strecken kann, hängt auch vom Lösungsmittel und dessen Selektivität bzw. Qualität (*schlecht, theta* oder *gut*) ab.<sup>68,126-128</sup> Bezüglich des Quellverhaltens von Polymerbürsten wurden bereits zahlreiche quantitative und theoretische Untersuchungen gemacht,<sup>85,129</sup> wobei die ersten von S. Alexander,<sup>130</sup> P. G. de Gennes<sup>131</sup> und A. N. Semenov<sup>132</sup> durchgeführt wurden. Aus diesen theoretischen Beschreibungen konnten Skalengesetze für neutrale Polymerbürsten in unpolaren

Lösungsmitteln abgeleitet werden und mit diesen die Schichtdicke im gequollen Zustand, in Abhängigkeit der Pfropfungsdichte und des Molekulargewichts der Polymere, beschrieben werden. Mit Hilfe von selbst-konsistenten Feldrechnungen (*self-consistent field theories*, SCF) und Simulationen konnten zusätzlich Informationen über das Bürstenprofil, sowie die Verteilung der Polymerkettenenden erhalten werden.<sup>133-136</sup> Neutrale Polymerbürstensysteme, wie Polystyrol, können durch das klassische Flory-Huggins-Modell beschrieben werden. Dabei ist der *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  einer der zentralen Größen, mit dem die Polymer-Lösungsmittel- und Polymer-Polymer-Wechselwirkungen abgeschätzt werden können.<sup>22</sup> Solche Bürstensysteme zeigen typischerweise eine obere kritische Lösungstemperatur (*upper critical solution temperature*, UCST), unterhalb derer die Qualität des Lösungsmittels von gut zu schlecht wechselt und das Polymer kollabiert bzw. entquillt. Beispielsweise wurde bereits das Quellverhalten von Polystyrolbürsten in Toluol, einem guten Lösungsmittel, und dem nahe theta-Lösungsmittel Cyclohexan untersucht.<sup>95,137</sup> Dabei wurde eine relativ gute Übereinstimmung mit der, durch Feldtheorien vorhergesagten, theoretischen Schichtdicken gefunden,<sup>95</sup> während dichte Polystyrolbürsten mit Pfropfungsdichten größer als  $1 \text{ nm}^{-2}$  eine Abweichung von den Skalengesetzen zeigte.<sup>137</sup>

## 2.3 Wasserlösliche Polymere mit LCST-Verhalten

Die theoretische Beschreibung von wasserlöslichen Polymerbürsten gestaltet sich im Vergleich zu klassischen Bürstensystemen wesentlich komplizierter, da sie mit polaren Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen über Wasserstoffbrückenbindungen spezielle Hydratationsstrukturen bilden können und somit ein komplexeres Verhalten bzgl. der Wechselwirkungen zeigen.<sup>138-140</sup> Dabei hängt der effektive *Flory*-Wechselwirkungsparameter von der Temperatur und der Polymerkonzentration ab, während dieser sich bei den klassischen Polymerbürsten nur mit der Temperatur ändert.<sup>141</sup> Dieser Umstand führt zu einer unteren kritischen Lösungstemperatur (*lower critical solution temperature*, LCST bzw.  $T_c$ ), wobei wasserlösliche Polymere bei Erhöhung der Temperatur einen entropisch begünstigten Phasenübergang vom gequollenen (hydrophilen) in den kollabierten (hydrophoben) Zustand [Abb. 2.4 (a)] zeigen.<sup>64</sup> Hierbei wird angenommen, dass die Hydratationsstruktur um das Polymer zusammenbricht, Wassermoleküle freigesetzt werden<sup>142</sup> und die Wechselwirkungen zwischen Monomer und Monomer zunehmen bzw. favorisiert sind.<sup>65,73,143</sup>

Ausgewählte Vertreter dieser Klasse an Polymeren sind in Abb. 2.4 (b) mit den entsprechenden  $T_c$ -Werten dargestellt. Die Lage der kritischen Lösungstemperatur  $T_c$  hängt neben dem Molekulargewicht<sup>144</sup> auch von der Konzentration und Architektur<sup>145-147</sup> des Polymers



**Abbildung 2.4** (a) Schematische Darstellung des Phasenübergangs und Ausbildung von möglichen Wasserstoffbrückenbindungen in PNiPAAm oberhalb bzw. unterhalb der LCST. (b) Strukturformeln von ausgewählten Vertretern wasserlöslicher Polymere mit Angabe der spezifischen  $T_c$ -Werte.

ab und kann durch Copolymerisation<sup>77,78,148-150</sup> mit hydrophileren oder hydrophoberen Monomeren nach oben bzw. unten verschoben werden. So konnte mittels Copolymerisation von *N*-Isopropylacrylamid (NiPAAm) mit *N*-Alkylcarboxy substituierten Acrylamidderivaten (C<sub>n</sub>AAM) die LCST, durch Änderung der Anzahl an C<sub>n</sub>AAM-Einheiten, der Länge des Alkylspacers und des pH-Wertes, zwischen 10 °C und 50 °C eingestellt werden.<sup>75</sup>

Das temperatursensitive Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAAm) [Abb. 2.4 (b)] ist eines der am besten untersuchten, wasserlöslichen Polymere mit einem Phasenübergang bei ca. 31 °C (LCST).<sup>63-66</sup> Unterhalb der LCST erfolgt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Amidgruppen und Wassermolekülen und führt zur Hydratation der Polymerketten [Abb. 2.4 (a)]. Oberhalb der kritischen Temperatur ist die Entstehung inter- und intra-molekularer Wasserstoffbrücken entropisch begünstigt und resultiert in einer Phasenseparation bzw. einem kollabierten, hydrophoben Polymersystem mit kompakter Struktur.<sup>69-72</sup>

Mit PNiPAAm-Bürsten modifizierte Oberflächen zeigen vergleichbare Effekte, wie eine charakteristische Änderung der Schichtdicke, wobei diese sowohl vom Molekulargewicht, als auch von der Pfropfungsdichte abhängen.<sup>26,73,74</sup> Da sich die Phasenübergangstemperatur von ca. 31 °C nahe der physiologischen Temperatur befindet und durch Copolymerisation<sup>75,153</sup> entsprechend verändert werden kann, ist dieses Polymer von großem Interesse für biomedizinische Anwendungen, wie z.B. die gerichtete Kultivierung von Zellen zur Gewinnung von Gewebe<sup>37,38,76</sup> oder der Einsatz in biomolekularen Motoren.<sup>42-44</sup> Aber auch grundlegende Prozesse, wie die Adsorption von Proteinen,<sup>32,34,154</sup> sowie die gezielte Anlagerung von Zellen<sup>35,155,156</sup> auf dünnen PNiPAAm-Polymerbürsten und -Hydrogelfilmen wurden untersucht.

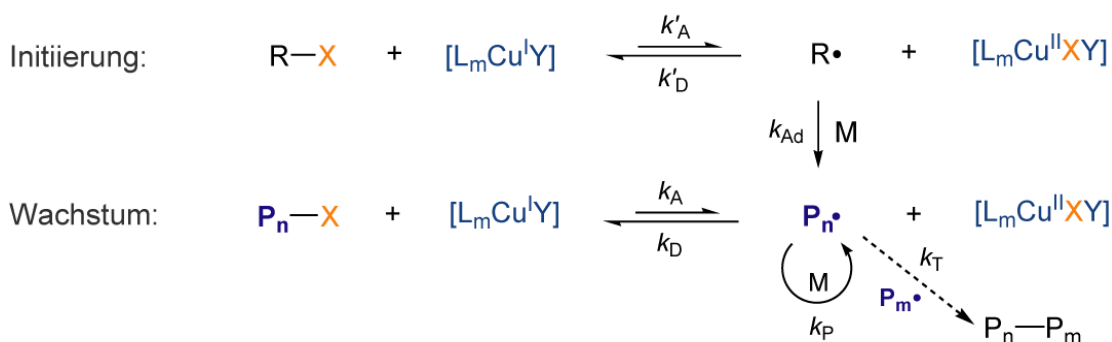
Der Phasenübergang von PNiPAAm-Bürsten in wässriger Umgebung wurde bereits mit einer Vielzahl von Methoden, wie Neutronenreflektometrie,<sup>74,157,158</sup> Kontaktwinkelmessungen,<sup>73</sup>

Oberflächenplasmonenresonanz,<sup>159</sup> Rasterkraftmikroskopie<sup>160</sup> oder Spektroskopischer Ellipsometrie<sup>26</sup> analysiert, wobei auch theoretische Analysen mittels SCF-Rechnungen<sup>161,162</sup> erfolgten. Verschiedene Aspekte dieses temperatursensitiven Phasenübergangs wurden näher beleuchtet, wie z.B. die erhöhte Hydrophobizität der Bürstenoberfläche, sowie das Kollabieren der Polymerketten oberhalb der LCST oder die Änderungen im Dichteprofil der Bürsten. Mit Hilfe von Kraft-Abstandskurven konnte gezeigt werden, dass erst bei ausreichend hohen Molekulargewichten, sowie mittleren bis hohen Pfropfungsdichten, solch ein Phasenübergang stattfindet, während bei niedrigen Molmassen kein Kollaps der PNiPAAm-Ketten eintrat.<sup>160</sup> Weiterhin konnten Yim et al. mittels Neutronenreflektometrie nachweisen, dass in den untersuchten PNiPAAm-Systemen die temperaturabhängige Änderung des Dichteprofiles sowohl vom Molekulargewicht, als auch von der Packungsdichte der Polymerbürste abhängt und je nach Verhältnis in einem scharfen oder breiten Phasenübergang resultiert.<sup>74,157,158</sup> In der Nähe der LCST konnte zusätzlich eine vertikale Phasenseparation innerhalb des Dichteprofiles beobachtet werden, die zur Ausbildung einer Zweischichtstruktur mit konzentrierten und verdünnten Bürstenbereichen führte.<sup>158</sup> Untersuchungen mittels ATR-FTIR-Spektroskopie ergaben, dass auch nach Kollabieren der Polymerketten (oberhalb der LCST) ein Restanteil an Wasser in den Schichten verbleibt und in Form einer dichten Hydratationshülle um die einzelnen NiPAAm-Segmente vorliegt.<sup>26</sup>

## 2.4 Synthese von Polymeren mittels kontrolliert radikalischer Polymerisation

Zur Herstellung von Polymeren gibt es eine Vielzahl an Polymerbildungsreaktionen, wobei grundsätzlich zwischen Stufen- und Kettenwachstumsreaktion unterschieden wird. Während die Polyaddition und Polykondensation zu den Stufenwachstumsreaktionen zählen, können Kettenwachstumsreaktionen in die radikalische, kationische, anionische und koordinative Polymerisation unterteilt werden.<sup>163</sup> Mit Hilfe dieser Synthesemethoden können sowohl Konstitution, als auch Funktionalität und Architektur der Polymere gezielt gesteuert werden, wodurch letztlich neue Materialien mit neuartigen Eigenschaften erhalten werden. Da in dieser Arbeit ausschließlich die Methode der kontrollierten radikalischen Polymerisation mittels Atomtransfer (*atom transfer radical polymerization*, ATRP) eingesetzt wurde, wird in diesem Abschnitt explizit nur auf diese Variante näher eingegangen. Für weitere Informationen zum Thema Polymerbildungsreaktionen, sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.<sup>164-166</sup>

Die ATRP kann als Spezialfall der, in der organischen Chemie bekannten, radikalischen Atomtransfer-Addition (*atom transfer radical addition*, ATRA)<sup>167</sup> aufgefasst werden. Sie wurde 1995



**Abbildung 2.5:** Allgemeine Mechanismus der „klassischen“ ATRP am Beispiel eines Kupferkomplexes mit R=Initiator, L=Ligand, X/Y=Halogen, M=Monomer, P=Polymerkette und  $k$ =Geschwindigkeitskonstante.

etwa zeitgleich von Sawamoto<sup>168</sup> und Matyjaszewski<sup>169</sup> entwickelt und ist seit dem Gegenstand intensiver Untersuchungen.<sup>166</sup> Bei der ATRP handelt es sich um ein Multikomponentensystem, bestehend aus Monomer, Initiatormolekül und Übergangsmetallkomplex.<sup>170</sup>

In Abb. 2.5 ist der allgemeine Mechanismus der ATRP am Beispiel eines Kupferkomplexes dargestellt. Dieser beginnt mit der Übertragung eines Halogenatoms  $X\cdot$  des Initiators  $R-X$  auf den Übergangsmetallkomplex  $[L_mCu^IY]$  und resultiert in der Bildung eines transienten Radikals  $R\cdot$ , das die radikalische Polymerisation initiiert. Durch die Aufnahme des Halogenatoms  $X\cdot$  wird der Übergangsmetallkomplex in die oxidierte Spezies  $[L_mCu^{II}XY]$  überführt. Eine sehr schnelle Initiierung von  $R-X$  ist dabei von besonderer Bedeutung, damit alle Polymerketten  $P_n\cdot$  gleichzeitig anfangen zu wachsen. Daher werden in der ATRP in Abhängigkeit des Monomers und Übergangsmetallkomplexes bestimmte Verbindungen als Initiatoren eingesetzt. Typischerweise sind dies  $\alpha$ -substituierte Alkylhalogenide mit aktivierenden Aryl-, Carbonyl- oder Allyl-substituenten.<sup>170</sup> Die wachsenden Polymerketten ( $P_n\cdot$ ) stehen in einem schnellen reversiblen Redoxgleichgewicht mit dem oxidierten Komplex  $[L_mCu^{II}XY]$  und werden, durch Rückübertragung des Halogenatoms von  $[L_mCu^{II}XY]$  auf  $P_n\cdot$ , in die „schlafende“ (*dormant*) Spezies  $P_n-X$  überführt (Abb. 2.5). In dieser Form sind die Polymerketten inaktiv und nicht mehr in der Lage Monomer anzulagern, wobei das reversible Redoxgleichgewicht zwischen inaktiver und aktiver Spezies sehr stark auf der Seite der „schlafenden“ Form  $P_n-X$  liegt. Dadurch ist die Konzentration an freien Radikalen  $[P_n\cdot]$  und somit die Wahrscheinlichkeit, dass zwei wachsende Polymerketten aufeinander treffen und durch Rekombination- oder Disproportionierungsreaktionen irreversibel terminieren, äußerst gering. Die verringerte Konzentration führt dabei zu einer Abnahme der Geschwindigkeit des Kettenwachstums (Gl. 2.4), wobei die der irreversiblen Terminierung (Gl. 2.5) hingegen, da sie

vom Quadrat der Radikalkonzentration abhängt, wesentlich stärker inhibiert wird als das Polymerwachstum.<sup>170</sup>

$$\nu_p = k_p [P_n \cdot] [M] \quad (2.4)$$

$$\nu_t = k_t [P_n \cdot]^2 [M] \quad (2.5)$$

Zusätzlich beeinflusst der *persistence radical effect* (PRE)<sup>171</sup> die Einstellung des Gleichgewichts Aktivierung/Deaktivierung und übt so einen selbstregulierenden Effekt auf die ATRP,<sup>172</sup> wodurch letztlich die Kontrolle der Polymerisation in Bezug auf die Molmassenverteilung sowie die Molmasse der Polymere gewährleistet wird.

Damit eine ATRP erfolgreich ablaufen kann, ist die Wahl des richtigen Katalysatorsystems entscheidend, wobei Übergangsmetallkomplexe bestehend aus Kupfer in Kombination mehrzähligen Stickstoffliganden wie z.B. Me<sub>6</sub>TREN (Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin), Pentamethylethylentriamin (PMDETA) oder Bipyridine (Bipy) am häufigsten eingesetzt werden. Der verwendete Ligand hat dabei einen sehr großen Einfluss auf die Löslichkeit, Stabilität und Reaktivität des Komplexes.<sup>173</sup> Neben Kupfer wurden u.a. auch Komplexe mit Molybdän, Ruthenium, Eisen<sup>174</sup> oder Nickel<sup>175</sup> untersucht. Die ATRP wurde bereits in Substanz, in Lösung, aber auch in Emulsion und Suspension durchgeführt.<sup>176,177</sup> Jedoch ist bei der Wahl des Lösungsmittels darauf zu achten, dass dieses den Übergangsmetallkomplex nicht „vergiftet“ und nicht zu Radikalübertragungsreaktionen neigt. Weiterhin können auch stark basische, nukleophile oder saure Monomere mit dem Komplex koordinieren und ihn so unter Umständen deaktivieren. Dennoch stören Spuren von Wasser die Polymerisation kaum bzw. kann die ATRP bei bestimmten Monomeren sogar komplett in Wasser bzw. wässriger Lösung durchgeführt werden.<sup>178-181</sup>

Ein großer Nachteil der ATRP besteht in der Kontamination des Polymers mit Rückständen des Übergangsmetallkomplexes (z.B. Cu<sup>II</sup>), wodurch das Anwendungsspektrum der erhaltenen Polymersysteme einschränkt wird. Jedoch können diese Rückstände, je nach Polymer, durch verschiedene Aufreinigungsmethoden (z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule in Kombination mit Polymerfällung) teilweise bis komplett entfernt werden.<sup>182</sup> Durch die Entwicklung neuer ATRP-Methoden (z.B. ARGET oder ICAR) konnte die Konzentration des eingesetzten Kupferkomplexes auf ppm-Niveau gesenkt und dennoch hohe Umsätze erreicht werden.<sup>174</sup>

Mittels ATRP hergestellte Polymere zeigen meist Polydispersitäten ( $M_w/M_n$ ) im Bereich zwischen 1.2 und 1.3 und sind somit für viele Anwendungen einsetzbar. Mit ihrer Hilfe lassen sich statistische Copolymere, Gradientencopolymere<sup>183</sup> sowie Blockcopolymere<sup>184</sup> herstellen,

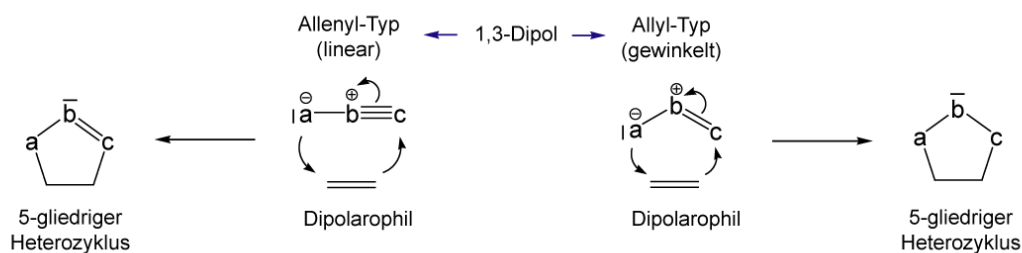
aber auch verzweigte Polymerarchitekturen wie Sternpolymere<sup>185</sup> oder hochverzweigte Polymere<sup>186</sup> sind zugänglich. Ein weiterer Vorteil der ATRP ist die hohe Toleranz gegenüber vielen, funktionellen Gruppen, sowie die Möglichkeit nachträglich Funktionalitäten in das Molekül einzufügen.<sup>166,187</sup>

## 2.5 Polymeranaloge Umsetzungen mittels *Click*-Chemie

Über entsprechende, polymeranaloge Umsetzungen, z.B. mittels *Click*-Chemie, können auf diese Weise neuartige Polymersysteme mit kontrollierter Topologie und Funktionalität erzeugt werden. Das Konzept der *Click*-Chemie umfasst dabei Reaktionen, die sich durch spezifische Merkmale auszeichnen, die durch Sharpless, Kolb und Finn erstmalig 2001 definiert bzw. klassifiziert wurden.<sup>60</sup> Gemäß Sharpless et al. gehören Reaktionen zur Klasse der *Click*-Reaktionen, wenn sie modular und breit anwendbar sind, zu sehr hohen Ausbeuten führen und Nebenprodukte liefern, die mit nichtchromatographischen Verfahren einfach abgetrennt werden können. Sie sollten stereospezifisch, wenngleich nicht unbedingt enantioselektiv, unter einfachen Bedingungen ablaufen und idealerweise gegenüber Sauerstoff und Wasser unempfindlich sein. Weiterhin sollten nur einfach handhabbare Lösungsmittel (z.B. Wasser) verwendet werden, die leicht entfernbar sind und eine einfache Isolierung und Aufreinigung des Produktes, ohne chromatographische Trennverfahren, ermöglichen.

Zu solchen Reaktionen zählen unter anderem die Cycloadditionen unter Beteiligung von Heteroatomen, wie z.B. die 1,3-dipolare Cycloadditionen<sup>188,189</sup> oder Hetero-Diels-Alder-Reaktionen.<sup>190,191</sup> Mit Hilfe dieser modularen Verknüpfungsreaktionen ist eine Vielzahl interessanter fünf- und sechsgliedriger Heterozyklen zugänglich.<sup>192</sup> Eine der bekanntesten und nach Sharpless et al. leistungsfähigsten, konzertierten *Click*-Reaktionen ist die 1,3-Cycloaddition von Aziden ( $R-N_3$ ) und Alkinen ( $R-C\equiv$ ) nach Huisgen.<sup>193</sup> Diese wurde 1963 von R. Huisgen<sup>194</sup> systematisiert, wobei die Bildung fünfgliedriger Heterocyclen (1,2,3-Triazolderivate) erstmalig 1893 von A. Michael<sup>195</sup> beobachtet wurde.

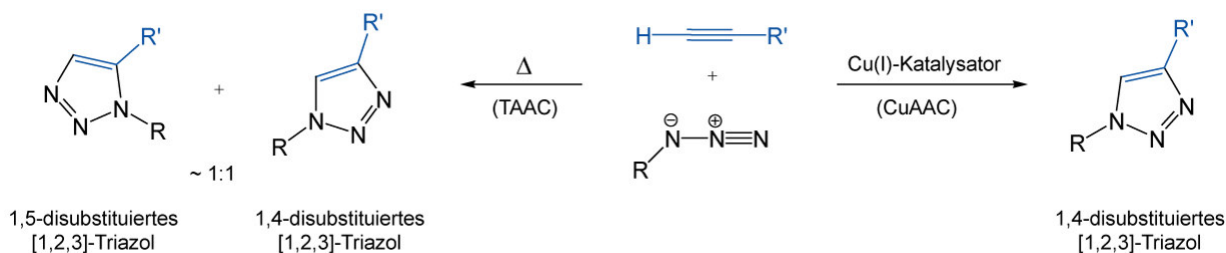
Die 1,3-dipolare Cycloaddition ist grundlegend durch die Addition eines mesomerie-stabilisierten 1,3-Dipols an eine Mehrfachbindung des sog. Dipolarophils, unter Ausbildung eines 5-gliedrigen Heterocyclen, gekennzeichnet (Abb. 2.6). Dabei erfolgt die Reaktion konzertiert unter Erhalt der Stereochemie und ist somit, wie die Diels-Alder-Reaktion,<sup>196</sup> eine [3+2]-Cycloaddition.<sup>197</sup> Für eine erfolgreiche Reaktion müssen die beteiligten Grenzorbitale (HOMO und LUMO) des 1,3-Dipols und Dipolarophils ähnlich sein, wobei zur Abschätzung der Regiochemie die Energien der Grenzorbitale, ihre Orbitalkoeffizienten, sowie die Symmetrie



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der 1,3-dipolaren Cycloaddition eines Dipolarophils (z.B. Alkene oder Alkine) mit 1,3-Dipolen vom Allenyl- (z.B. Azide) oder Allyl-Typ (z.B. Ozon) zum Aufbau von 5-gliedrigen Heterozyklen (z.B. 1,2,3-Triazole).

der Orbitale (Woodward-Hoffmann-Regel)<sup>198</sup> mit einbezogen werden.<sup>199,200</sup> Als 1,3-Dipole können Verbindungen sowohl vom Allenyl-Typ (linear), wie Diazoalkane, Nitriloxide oder Azide, als auch Allyl-Typ (gewinkelt), wie Nitrone, Carbonyl oxide oder Ozon, eingesetzt werden. Als Dipolarophil werden typischerweise Alkene oder Alkine eingesetzt.

Ein Nachteil der unkatalysierten bzw. thermisch induzierten 1,3-dipolaren Cycloaddition von Aziden an Alkinen (TAAC) nach Huisgen ist, dass sie für gewöhnlich nur bei relativ hohen Temperaturen abläuft und zur Bildung von zwei Regioisomeren (1,4- und 1,5-disubstituierte-[1,2,3]-Triazole) führt (Abb. 2.7).<sup>201</sup> Somit ist die Auswahl an möglichen Edukten oder Substraten eingeschränkt. Ein Ausweg aus dieser Situation bietet die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden an endständige Alkine (CuAAC), die in vielen Fällen bereits bei RT regioselektiv und nahezu quantitativ verläuft.<sup>202</sup> In diesem Fall wird ausschließlich das 1,4-disubstituierte-[1,2,3]-Triazol gebildet (Abb. 2.7). Darüber hinaus erfüllt die CuAAC alle Bedingungen, die an eine *Click*-Reaktion gestellt werden.<sup>60</sup> Sie kann sowohl in organischen, als auch wässrigen Systemen bzw. komplett in Wasser durchgeführt werden. Meist wird noch eine



**Abbildung 2.7:** Vergleich der thermisch induzierten (TAAC) und Kupfer(I)-katalysierten (CuAAC) 1,3-dipolaren Cycloaddition von Aziden an terminalen Alkinen mit entsprechenden Reaktionsprodukten.



nichtnukleophile Base bzw. ein mehrzähliger Ligand zur Stabilisierung des Cu(I)-Komplexes verwendet, um eine Oxidation zur unreaktiven Cu(II)-Spezies zu vermeiden.<sup>203,204</sup> Die Erzeugung der aktiven Cu(I)-Spezies kann unter anderem durch die *in situ*-Reduktion von Cu(II)-Salzen (z.B.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) mit entsprechenden Reduktionsmitteln, wie Natriumascorbat, Ascorbinsäure oder Tri(carboxyethyl)-phosphine erfolgen.<sup>206</sup> Der genaue Mechanismus der Cu(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition wird immer noch diskutiert, wobei die Ausbildung eines Kupfer(I)acetylids als erster Schritt im Katalysezyklus angesehen wird und die darauffolgende Ausbildung eines Schlüsselkomplexes, durch Koordination des  $\alpha$ -Stickstoffatoms im Azid mit dem Kupferzentrum, als Erklärung für die Regioselektivität der Reaktion dient. Ob die sich daran anschließende Cycloaddition konzertiert oder in Stufen abläuft ist immer noch Gegenstand der Forschung.<sup>205,206</sup>

Ursprünglich diente die CuAAC als Konzept für die organische Synthese, jedoch zeigte sich in den letzten Jahren, dass sie auch ein hohes Potential in der Material- bzw. Polymerwissenschaft besitzt.<sup>208-210</sup> Dabei konnte sie erfolgreich zur Quervernetzung und Funktionalisierung von Polymeren in Lösung,<sup>211,212</sup> sowie als Film auf Oberflächen<sup>213-215</sup> angewandt werden. Darüber hinaus wurde sie in der Entwicklung von Biokonjugaten<sup>216-218</sup> eingesetzt und eröffnet damit neue Möglichkeiten auf den Gebieten der Biologie und Biomedizin.<sup>219</sup> Da die CuAAC, bzw. die *Click*-Chemie an sich, über ein sehr großes Anwendungsspektrum verfügt, wird an dieser Stelle für weitere Informationen auf die entsprechende Literatur verwiesen.<sup>61,62,220,221</sup>

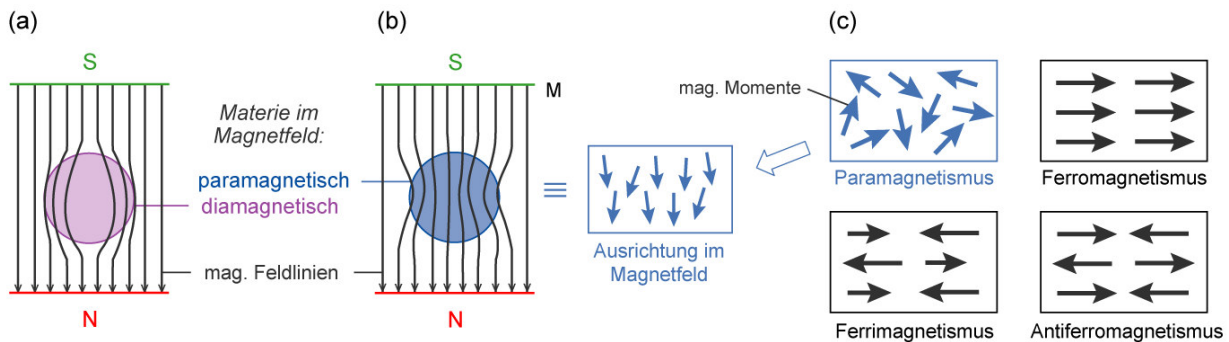


### 3. Superparamagnetische Nanopartikel

Nanopartikel (NP) gehören zu einer speziellen Klasse von Materialien, die aufgrund ihrer lateralen Abmessungen ( $< 100$  nm) besondere physikalisch-chemische Eigenschaften zeigen und sich damit vom so genannten *bulk*-Material unterscheiden.<sup>222</sup> Diese größenabhängigen Partikeleigenschaften resultieren zum einen aus einem veränderten Oberfläche-Volumen-Verhältnis, was zu einer erhöhten, chemischen Reaktivität der NP (z.B. pyrophores Eisen)<sup>223</sup> führt, aber auch aus der eigentlichen Reduzierung der Größe. Durch diese treten dann z.B. größenabhängige, optische Quanteneffekte, wie die Plasmonenresonanz<sup>224,225</sup> von Gold-<sup>45,226</sup> oder Silbernanopartikeln,<sup>47</sup> auf. Darüber hinaus können solche Nanomaterialien auch veränderte magnetische Eigenschaften besitzen und zeigen das Phänomen des Superparamagnetismus,<sup>227</sup> wie z.B. Co-NP, FePt-NP oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP. Da in dieser Arbeit ausschließlich mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP gearbeitet wurde, beziehen sich die nachfolgenden Erläuterungen ggf. nur auf diese Art von Nanopartikeln. Für ausführlichere Informationen zum Thema „Magnetische Nanopartikel“, sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.<sup>227-230</sup>

#### 3.1 Eigenschaften von magnetischen Nanopartikeln

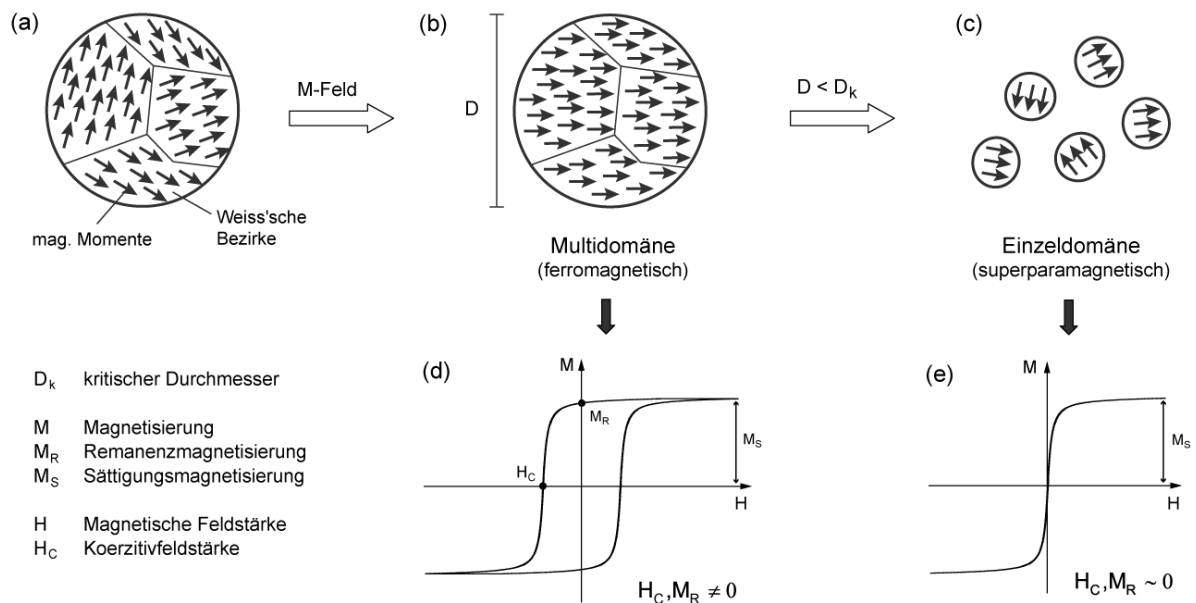
Zur Klassifizierung kollektiver wie atomarer Eigenschaften von Festkörpern kann grundsätzlich zwischen den folgenden Formen unterschieden werden: Dia- und Paramagnetismus, sowie Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus.<sup>231</sup> Diamagnetische Stoffe sind dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Atomen, Ionen oder Molekülen mit gepaarten Elektronen bestehen und nach Außen kein resultierendes, magnetisches Moment aufweisen. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird dieses im Inneren des Materials abgeschwächt bzw. erfolgt eine Verdrängung der Feldlinien durch den diamagnetischen Stoff [Abb. 3.1 (a)].



**Abbildung 3.1** Beeinflussung der Feldlinien im homogenen Magnetfeld durch (a) dia- oder (b) paramagnetische Stoffe und (c) Übersicht der in Festkörpern auftretenden Formen des Magnetismus.

Ist dieses Feld inhomogen, so wird dieser Stoff zur Stelle der niedrigsten Induktion abgestoßen. Paramagnetismus tritt bei Stoffen mit ungepaarten Elektronen auf und führt zur Ausbildung eines permanenten, magnetischen Gesamtmoments, das aber durch die Wärmefluktuationen der Teilchen nach außen hin verschwindend gering ist. Erst nach Anlegen eines äußeren Magnetfeldes, erfolgt eine Ausrichtung der statistisch verteilten Teilchen bzw. magnetischen Momente [Abb. 3.1 (b)] und es bildet sich ein zweites Magnetfeld mit derselben Richtung, wie das Primärfeld. Hierbei kommt es zu einer Verdichtung der magnetischen Feldlinien im Inneren des Materials, wobei ein paramagnetischer Stoff in einem inhomogenen Feld zur Stelle der höchsten Flussdichte und magnetischen Feldstärke wandert. Im Falle des Ferromagnetismus [Abb. 3.1 (c)] sind die magnetischen Momente der einzelnen Teilchen nicht mehr unabhängig voneinander und richten sich unterhalb der *Curie*-Temperatur spontan parallel aus. Diese Ausrichtung erfolgt aber nur innerhalb bestimmter Domänen, den sog. *Weiss*-Bezirken [Abb. 3.2 (a)]. Diese sind statistisch verteilt und resultieren in einem magnetischen Gesamtmoment von Null. Nach dem Anlegen eines äußeren Magnetfeldes werden diese Bezirke gleichgerichtet [Abb. 3.2 (b)] und führen zu einer remanenten Magnetisierung ( $M_R$ ), sowie Koerzitivfeldstärke ( $H_C$ ) des Materials, mit Auftreten einer spezifischen Hystereseschleife [Abb. 3.2 (d)]. Sind diese magnetischen Momente antiparallel ausgerichtet und liegen in zwei verschiedenen magnetischen Zentren vor [Abb. 3.1 (c)], so spricht man von Antiferromagnetismus bzw. Ferrimagnetismus, wenn diese Momente unterschiedlich groß sind.

Große magnetische Stoffe bzw. Teilchen weisen erfahrungsgemäß eine Multidomänenstruktur auf [Abb. 3.2 (a) u. (b)], in der die *Weiss*-Bezirke durch Domänenwände getrennt sind. Die Bildung dieser Domänenwände wird durch das Gleichgewicht zwischen magnetostatischer Energie (proportional zum Volumen des Materials) und der Energie der Domänenwand (proportional zur Grenzfläche zwischen den Domänen) bestimmt.<sup>232</sup> Bei der Reduktion der



**Abbildung 3.2** Multidomänenstruktur in magnetischen Stoffen mit einzelnen *Weiss*-Bezirken (a) vor und (b) nach Anlegen eines Magnetfeldes bzw. (c) beim Übergang zur Einzeldomäne nach Unterschreitung eines kritischen Durchmessers  $D_k$ ; Charakteristische Magnetisierungskurven von (d) ferromagnetischen Stoffen und (e) superparamagnetische Teilchen mit sigmoidealem Verlauf.

Probengröße [Abb. 3.2 (b) zu (c)] existiert ein kritisches Volumen, unterhalb dessen die Bildung einer Domänenwand mehr Energie kostet, als externe magnetostatische Energie aufgewendet werden muss, um den Zustand einer einzelnen Domäne aufrechtzuerhalten. Als Folge zeigen sphärische Partikel (Nanopartikel) mit einem reduzierten Durchmesser ( $D < D_k$ ) paramagnetisches Verhalten, jedoch mit einer um den Faktor  $10^4$  erhöhten Absolutmagnetisierung, was durch den Begriff des Superparamagnetismus zum Ausdruck gebracht wird.<sup>222</sup> Dabei kann sich das magnetische Moment der Partikel durch die thermische Energie frei bewegen, während die einzelnen Momente der Atome ihren geordneten Zustand zueinander beibehalten [Abb. 3.2 (c)]. Daher verläuft die Magnetisierungskurve [Abb. 3.2 (e)] ebenfalls sigmoidal, jedoch ohne Auftreten einer Hysterese bzw. mit vernachlässigbarer Remanenz und Koerzitivfeldstärke.<sup>233</sup>

Unterhalb der so genannten Blockierungstemperatur zeigen superparamagnetische Nanopartikel ferromagnetisches Verhalten.<sup>234</sup> Sowohl diese Übergangstemperatur, als auch die Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke, hängen neben dem Material, von der Größe der Nanopartikel ab.<sup>235-238</sup>

Platziert man ein magnetisches Material bzw. superparamagnetische Nanopartikel in ein magnetisches Feld der Stärke  $\mathbf{H}$ , dann tragen die einzelnen Momente der Atome zu der

Gesamtantwort des Materials bei und resultieren in der magnetischen Induktion oder Flussdichte  $\mathbf{B}$  mit:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $\mathbf{B}$  mit  $\mathbf{H}$  über die magnetische Feldkonstante  $\mu_0$  und der relativen Permeabilität  $\mu_r$  verknüpft, die z.B. für Luft oder Vakuum 1 beträgt. Die SI-Einheit der magnetischen Flussdichte und Feldstärke ist T (Tesla) bzw. A/m. Das magnetische Moment  $\mathbf{m}$  eines Nanopartikels kann nach:

$$\mathbf{m}_{\text{NP}} = V_{\text{NP}} \mathbf{M} \quad (3.2)$$

berechnet werden und hängt von seinem Volumen  $V_{\text{NP}}$  und der Magnetisierung  $\mathbf{M}$  ab. Dabei steht  $\mathbf{M}$  im Zusammenhang mit der Stärke des äußeren Magnetfeldes  $\mathbf{H}$  und der magnetischen Volumenssuszeptibilität  $\chi_m$  des Materials.

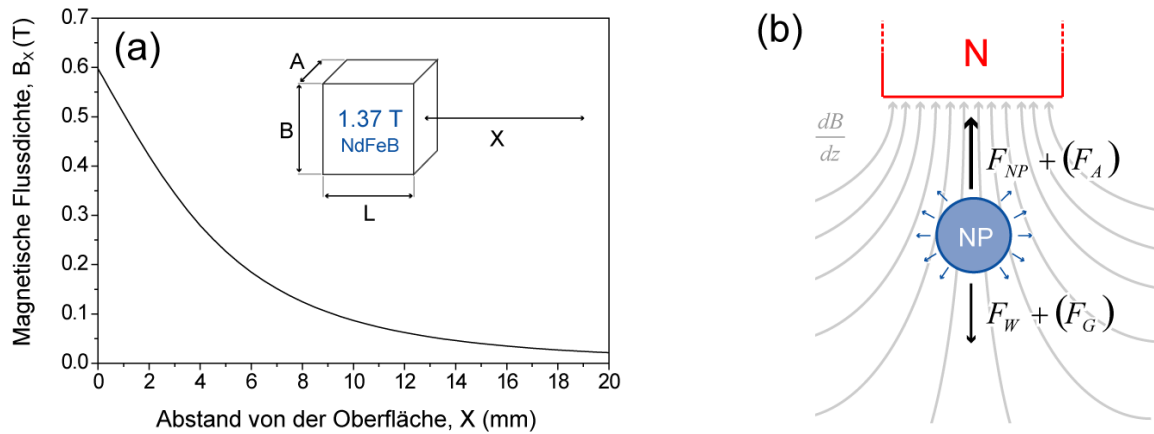
$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (3.3)$$

Die Suszeptibilität ist allerdings keine reine Stoffeigenschaft und hängt neben der Partikelgröße auch von der Partikelform ab. Die SI-Einheit des magnetischen Moments ist Am<sup>2</sup>, die der Magnetisierung A/m.

Zur Erzeugung von Magnetfeldern können unter anderem elektromagnetische Spulen oder Permanentmagneten verwendet werden, wobei letztere bei vergleichbaren Dimensionen höhere Feldstärken erzielen. Die stärksten Magnetfelder können mit Legierungen aus Samarium-Cobalt (SmCo) und Neodym-Eisen-Bor (NdFeB) erzeugt werden. Jedoch nimmt die magnetische Flussdichte mit zunehmendem Abstand vom Magneten schnell ab [Abb. 3.3 (a)]. Mit Hilfe des Bio-Savart-Gesetzes kann die Flussdichte  $B_z$  eines quader- oder würfelförmigen Permanentmagneten in einem bestimmten Abstand  $Z$  zur Oberfläche wie folgt berechnet werden:<sup>239</sup>

$$B_z = \frac{B_r}{\pi} \left[ \arctan \frac{AB}{2Z\sqrt{4Z^2 + A^2 + B^2}} - \arctan \frac{AB}{2(L+Z)\sqrt{4(L+Z)^2 + A^2 + B^2}} \right] \quad (3.4)$$

Dabei ist  $B_r$  die remanente Flussdichte des Magneten,  $A$  bzw.  $B$  sind dessen Kantenlängen bzgl. der Fläche senkrecht zum Abstand  $Z$  und  $L$  steht für die Länge [Abb. 3.3 (a)].



**Abbildung 3.3** (a) Abnahme der magnetischen Flussdichte außerhalb eines NdFeB-Permanentmagneten (N48,  $B_r=1.37$  T) als Funktion des Abstandes von der Oberfläche nach Gl. 3.4 und (b) Kräfte, die in dem erzeugten Magnetfeldgradienten auf einen magnetischen Nanopartikel wirken können.

Mit Hilfe von inhomogenen Magnetfeldern lassen sich magnetische Stoffe oder Nanopartikel gezielt bewegen.<sup>240</sup> Durch das Einbringen in einen solchen Magnetfeldgradienten ( $dB/dz$ ) wird eine magnetische Kraft  $F_{NP}$  auf den Partikel induziert:

$$F_{NP} = m_{NP} \frac{dB}{dz} = V_{NP} M \frac{dB}{dz} \quad (3.5)$$

worauf dieser sich zur Stelle der höchsten Feldstärke (dichtere Feldlinien) hinbewegt [Abb. 3.3 (b)]. Dabei hängt die Größe der Kraft direkt vom magnetischen Moment des Nanopartikels  $m_{NP}$  bzw. dessen Volumen  $V_{NP}$  und der Magnetisierung  $M$  ab, aber auch von der Stärke des Gradienten, der wiederum durch die Flussdichte des Magneten bestimmt wird. Erzeugen lassen sich solche Magnetfeldgradienten durch eine bestimmte Geometrie bzw. auch Anordnung eines oder mehrerer Magneten.<sup>241</sup> Der einfachste Fall eines Gradienten ergibt sich letztlich aus der Tatsache, dass das Magnetfeld außerhalb eines Magneten abfällt bzw. eine Aufweitung der Feldlinien stattfindet und sich so ein Gradient der Flussdichte auf der Oberfläche des Magneten ausbildet [Abb. 3.3 (b)].

Beim Transport von magnetischen NP in einem Medium (z.B. Wasser) sind noch weitere Faktoren von Bedeutung, wie die hydrodynamische Widerstandskraft, Trägheit, Schwerkraft, der Auftrieb oder Wechselwirkungen der Teilchen mit der Umgebung.<sup>242</sup> Die hydrodynamische Widerstandskraft  $F_w$  kann wie folgt berechnet werden:

$$F_w = 6\pi\eta R v \quad (3.6)$$

und hängt von der Viskosität des Mediums  $\eta$ , dem Radius  $R$  des Nanopartikels, sowie dessen Geschwindigkeit  $v$  in dem Medium ab. Die Auftriebskraft  $F_A$  und Gewichtskraft  $F_G$  sind wie folgt definiert:

$$F_A = \rho_M V_{NP} g \quad (3.7)$$

$$F_G = \rho_{NP} V_{NP} g \quad (3.8)$$

Dabei sind  $\rho_M$  und  $\rho_{NP}$  die Dichte des Mediums bzw. des Nanopartikels und  $g$  ist die Gravitationskonstante. In einer Beispielrechnung ergeben sich z.B. für einen 7 nm großen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP in Wasser mit  $dB/dz = 60 \text{ T/m}$ ,  $M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 480 \text{ kA/m}$ ,<sup>243</sup>  $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5.18 \text{ g/cm}^3$ ,<sup>243</sup>  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3$ ,  $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$  und  $v = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$  für Gleichung (3.5) bis (3.8) folgende Werte:

$$F_{NP} = 8.6 \cdot 10^{-18} \text{ N} = 860 \cdot 10^{-8} \text{ pN}$$

$$F_W = 1.2 \cdot 10^{-19} \text{ N} = 12 \cdot 10^{-8} \text{ pN}$$

$$F_A = 1.8 \cdot 10^{-21} \text{ N} = 0.18 \cdot 10^{-8} \text{ pN}$$

$$F_G = 9.1 \cdot 10^{-21} \text{ N} = 0.91 \cdot 10^{-8} \text{ pN}$$

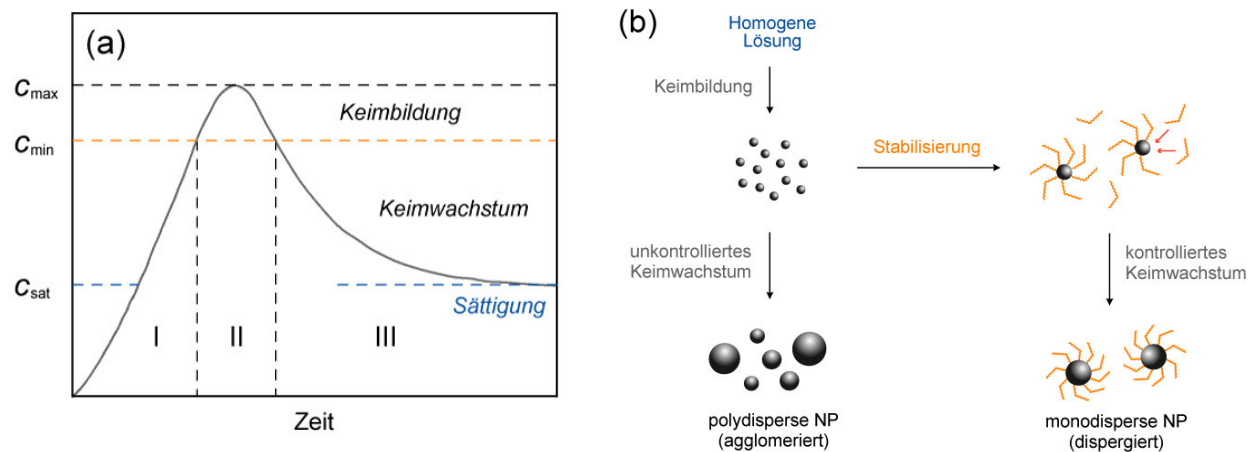
In diesem Vergleich zeigt sich, dass die auf den NP wirkende Schwer- bzw. Auftriebskraft minimal ist, wobei bei einem Durchmesser von 7 nm eine Beeinflussung der Kräfte aufgrund der *Brown'schen* Molekularbewegung vorhanden ist, aber für hinreichend große Magnetfelder bzw. Magnetfeldgradienten vernachlässigt werden kann.<sup>244</sup>

### 3.2 Synthese von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln

Für die prinzipielle Synthese von Nanopartikeln in Lösung ist die Kontrolle von Keimbildung und Keimwachstum essentiell, um Partikel mit möglichst monodisperser Größenverteilung zu erhalten, aber auch um Agglomerationsprozesse wirkungsvoll zu unterdrücken. Nach dem Modell von La Mer und Dinegar [Abb. 3.4 (a)] findet zuerst ein schneller Keimbildungsprozess statt, wenn die Konzentration der Ausgangsverbindung (*precursor*) einen gewissen Grad der Übersättigung erreicht, wobei ab diesem Punkt keine weitere Keimbildung und stattdessen ein gleichmäßiges Wachstum der Kristalle stattfindet.<sup>245,246</sup>

Bei der Keimbildung handelt es sich um einen endothermen Prozess, da das Aufspalten von Bindungen im *precursor*, die Entfernung von Solvathüllen und die Überwindung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels Energie kosten.<sup>245</sup> Die Prozesse Keimwachstum und

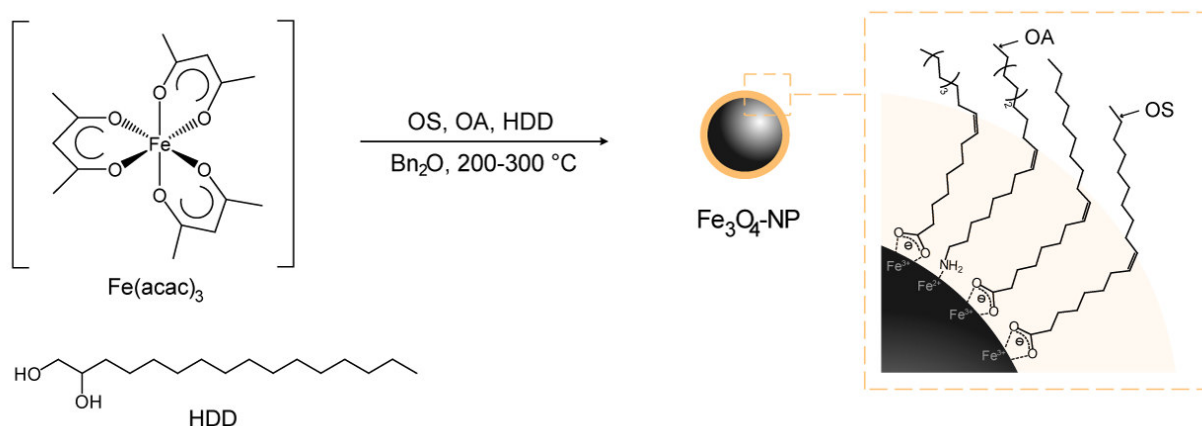




**Abbildung 3.4** (a) Einzelne Stufen des Wachstumsprozesses von Nanopartikeln nach dem Modell von La Mer und Dinegar<sup>245,246</sup> und (b) schematische Darstellung der Synthese von Nanopartikeln mit und ohne Stabilisierung durch sterische Wechselwirkungen in Form von langkettigen organischen Molekülen.

*Ostwald*-Reifung hingegen sind exotherme Prozesse, die die Bildungsenthalpie des Festkörpers freisetzen.<sup>247</sup> Daher ist ein unendlich ausgedehnter Festkörper, gegenüber Nanopartikeln mit ihren großen Oberflächen und freien Koordinationsstellen, energetisch immer begünstigt.<sup>248</sup> Aufgrund der hohen Oberflächenenergie tendieren NP zur Agglomeration, weshalb entweder während oder nach der Synthese eine Stabilisierung der NP durch sterische (langkettige organische Moleküle)<sup>249</sup> oder elektrostatische Wechselwirkungen<sup>250</sup> erfolgt [Abb. 3.4 (b)].

Die Synthese von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP kann unter anderem über die klassische Methode der Mitfällung von Fe(II)- und Fe(III)-Salzen in wässriger Umgebung<sup>251</sup> oder Hydrothermal-synthese<sup>252</sup> bei hohen Drücken und Temperaturen erfolgen. Mit Hilfe der thermischen Zersetzung von metallorganischen Verbindungen (Abb. 3.5) lassen sich sehr monodisperse, magnetische Nanokristalle mit definierter Größe und Morphologie herstellen.<sup>249,253,254</sup> Bei dieser Methode werden metallorganische *precursor*, in Gegenwart von stabilisierenden Tensiden, in einem hochsiedenden Lösungsmittel erhitzt. Die Ausgangsverbindungen werden hierbei entweder über einen so genannten *hot-injection*-Prozess oder direkt zusammen mit den anderen Edukten (*one pot*) erhitzt.<sup>255,256</sup> Während bei dem *hot-injection*-Prozess durch die blitzartige Injektion der *precursor* bei hohen Temperaturen eine sofortige Keimbildung mit anschließendem Wachstum stattfindet, erfolgt bei dem *one pot*-Prozess die Synthese der NP durch die gezielte Steuerung von Temperatur und *precursor*-Konzentration.<sup>249</sup> Dieser zuletzt genannte Prozess wurde für die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP nach einer Vorschrift von Sun et al. eingesetzt und ist in Abb. 3.5 dargestellt. Hierbei wird Eisen(III)acetylacetonat ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) als metallorganischer *precursor*, unter inerten Bedingungen und Zugabe von Ölsäure (OS), Oleylamin (OA), sowie 1,2-Hexadekandiol (HDD) in Dibenzylether ( $\text{Bn}_2\text{O}$ ) schrittweise



**Abbildung 3.5** Synthese von Ölsäure/Oleylamin stabilisierten (hydrophoben)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln durch thermische Zersetzung von Eisen(III)acetylacetonat ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) in Anwesenheit von 1,2-Hexadekandiol.

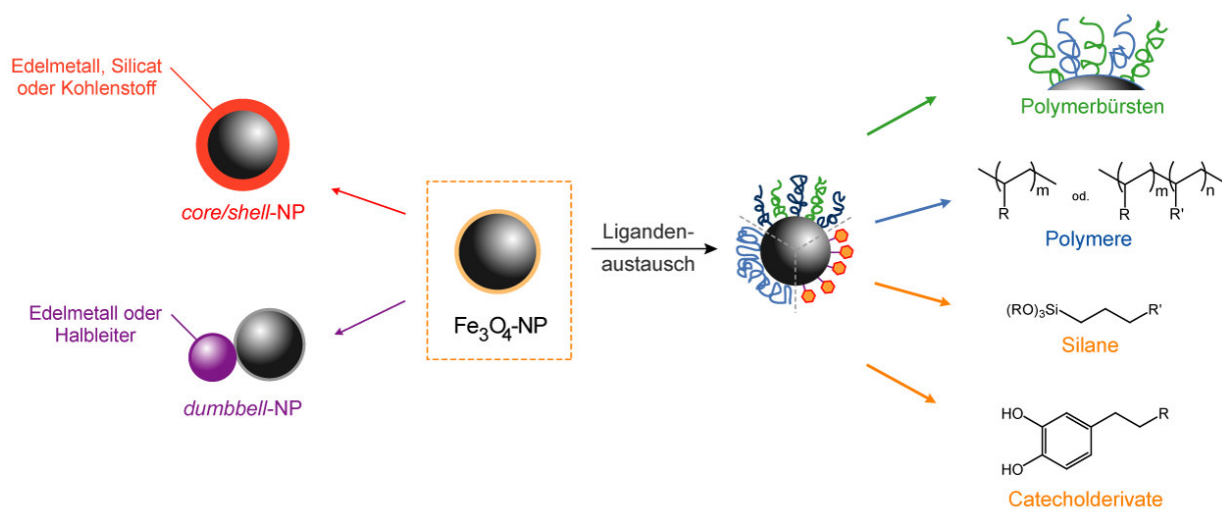
auf 300 °C erhitzt. Sowohl die Mengen des Lösungsmittels, als auch die der Stabilisatoren beeinflussen dabei die Größe der NP und resultieren in monodispersen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP mit Durchmessern zwischen 4-15 nm.<sup>249,256</sup> Obwohl der exakte Mechanismus, der zu diesen NP führt, noch nicht ganz geklärt ist, wird davon ausgegangen, dass die Bildung einem klassischen Kondensationsmechanismus<sup>257</sup> innerhalb des kolloidalen Wachstumsprozesses folgt. Durch eine partielle Reduktion von *in situ* gebildeten  $\text{Fe}(\text{Oleate})_3$ -Komplexen in der Gegenwart von Oleylamin<sup>258</sup> findet eine Anhäufung von „Fe-O“-Spezies statt, die zu zahlreichen Keimen führt, die wiederum im Reaktionsmedium abgesättigt werden und schließlich zum Wachstum der NP-Kristalle führen. Hier entscheidet die Löslichkeit der Keime, ab wann die Keimbildung stoppt bzw. ein Wachstum einsetzt. Wird z.B. das Lösungsmittelvolumen reduziert, so findet sehr früh eine Sättigung der Keimanzahl statt und es bilden sich vermehrt große NP. Bei größeren Volumina dagegen werden mehr Keime benötigt, um eine Sättigung im Medium zu erreichen, was letztlich die Bildung kleinerer NP fördert.<sup>256</sup> Mit Hilfe von Eisen(III)oleat-Komplexen kann die Synthese von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP im großen Maßstab durchgeführt werden, in der durch Wahl des Kations des Oleatsalzes die Form der Nanopartikel von sphärisch über kubisch bis hin zu bipyramidal eingestellt werden kann.<sup>259,260</sup>

Die auf diese Weise hergestellten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP sind hydrophob und lassen sich in unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Hexan, Toluol, Chloroform, aber auch THF sehr gut dispergieren und zeigen selbst nach Monaten keine Form der Agglomeration. Um diese NP für wässrige Systeme zugänglich zu machen, muss die NP-Oberfläche entsprechend modifiziert (z.B. durch Ligandenaustauschreaktionen) werden.

### 3.3 Modifizierungsmöglichkeiten und Anwendungsspektrum

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Strategien entwickelt, um Nanopartikel bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP zu modifizieren, damit sie zum einen für spezielle Anwendungen zugänglicher sind, aber auch zur Verbesserung und Erweiterung der NP-Eigenschaften, wie z.B. Dispergierfähigkeit oder Schutz vor Oxidation, an sich. Dabei handelt es sich um so genannte Ligandenaustauschreaktionen, in denen der ursprüngliche Stabilisator (z.B. Ölsäure) im Allgemeinen durch einen neuen, bifunktionalisierten Liganden ersetzt wird. Dieser baut zur NP-Oberfläche eine starke chemische Bindung auf, während die zweite Funktionalität am gegenüberliegenden Ende frei verfügbar ist und für weitere Modifizierungs- und/oder Anbindungsprozesse verwendet werden kann.<sup>228</sup>

Bei den verschiedenen Strategien (Abb. 3.6) kann prinzipiell zwischen organischer und anorganischer Beschichtung der NP unterschieden werden, wobei die Auswahl an organischen Materialien letztlich unbegrenzt ist. Neben Polymerbeschichtungen mit PAA,<sup>261,262</sup> PEG,<sup>263</sup> PVA,<sup>264</sup> Chitosan<sup>265</sup> oder Dendrimeren,<sup>266</sup> kann die Oberfläche von Eisenoxidnanopartikeln auch mit Polymerbürsten<sup>267,268</sup> oder Blockcopolymeren<sup>269,270</sup> modifiziert werden. Für die Funktionalisierung mit einzelnen Molekülen stehen ebenfalls zahlreiche Möglichkeiten zur Verfügung, wie die Umsetzung mit Silanen,<sup>271,272</sup> Catechol-<sup>273</sup> oder Carbonsäurederivaten.<sup>274,275</sup> Dadurch wird die NP-Oberfläche mit funktionellen Gruppen, wie z.B. Acryl-, Thiol-, Carboxy-, Hydroxy- oder Aminogruppen, ausgestattet. Diese Funktionalitäten schaffen damit eine Grundlage für weitere organische Transformationen, wie z.B. die EDC/NHS-Kopplung<sup>276,277</sup> oder allgemeine *Click*-Chemie.<sup>278,279</sup> Darüber hinaus können magnetische Nanopartikel auch mit einer Schale aus reinem Kohlenstoff (z.B. Graphit) modifiziert und nachträglich funktionalisiert



**Abbildung 3.6** Übersicht an-/organischer Funktionalisierungsmöglichkeiten von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln

werden, während der Kern zusätzlich vor Oxidation geschützt wird.<sup>280</sup> Die Modifizierung der Nanopartikel kann auch mit anorganischen Komponenten, wie z.B. Silicaten,<sup>281</sup> Edelmetallen<sup>282</sup> oder Metalloxiden<sup>283</sup> erfolgen. Dabei erfolgt die Funktionalisierung typischerweise in Form einer Schale um den magnetischen Kern (*core/shell*-NP). Jedoch können auch metallische bzw. halbleitende Nanopartikel, wie z.B. Au-NP und CdSe-NP, in Kombination mit magnetischen (z.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP) hergestellt werden und bilden sog. *dumbbell*-NP mit Januskopf-artigen Eigenschaften.<sup>284-286</sup>

Um die magnetische Nanopartikel vor der Agglomeration und Oxidation zu bewahren, können diese auch in einer dichten Matrix dispergiert werden, die typischerweise aus einem Polymer, Silicat oder Kohlenstoff besteht.<sup>232</sup> Diese Art der Modifizierung führt unter anderem auch zu neuartigen Nanoverbundmaterialien mit verbesserten mechanischen und rheologischen Eigenschaften.<sup>287</sup> Darüber hinaus lässt sich mit solchen NP-Polymerkompositsystemen die Orientierung von NP in einer Matrix steuern bzw. mit Hilfe magnetischer NP auch neue nanostrukturierte, sowie funktionelle Oberflächen erzeugen.<sup>18,82-84</sup>

Durch die vielen Möglichkeiten der Funktionalisierung von magnetischen Nanopartikeln, ergibt sich ein entsprechend großes Anwendungsspektrum, wobei speziell für superparamagnetische NP (z.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP), intensive Forschungen auf dem Gebiet der Molekularbiologie, Medizin und Speichertechnologie stattfinden. Durch Funktionalisierung der NP, z.B. mit geeigneten Antikörpern, können diese *in vivo* spezifisch an Zellen (z.B. Tumorzellen) andocken oder in Zellen eingeschleust werden. Mittels Kernspintomographie können diese dann in Echtzeit und auf zellulärer Ebene nachgewiesen werden,<sup>288,289</sup> wobei es durch die Anwesenheit der magnetischen NP im Gewebe zu einer erheblichen Kontrastverstärkung kommt.<sup>290,291</sup>

Bei Anwendung von magnetischen Wechselfeldern können superparamagnetische NP in Form der so genannten „magnetothermischen Therapie“, bevorzugt bei Tumorerkrankungen, eingesetzt werden.<sup>292-294</sup> Dabei führt das fluktuierende, magnetische Feld zu einer lokalen Wärmeentwicklung, wodurch ab Temperaturen von 40-42 °C ein zytotoxischer Effekt im benachbarten Gewebe, z.B. Tumorgewebe, herbeigeführt wird. Darüber hinaus können superparamagnetische Eisenoxidnanopartikel mit immobilisierten Komplexen als Katalysator<sup>295</sup> fungieren oder zur Abtrennung (Magnetoseparation) von Proteinen<sup>80</sup> und Genen<sup>296</sup> eingesetzt werden.

Analog zu klassischen Magnetpigmenten können superparamagnetische NP auch als magnetischer Speicher verwendet werden, in dem jeder einzelne NP als Informationsträger dient.<sup>81</sup> Durch eine definierte Anordnung solcher NP können so prinzipiell Speicherdichten von 15-20 Terabits/inch<sup>2</sup> erreicht werden.<sup>297,298</sup>

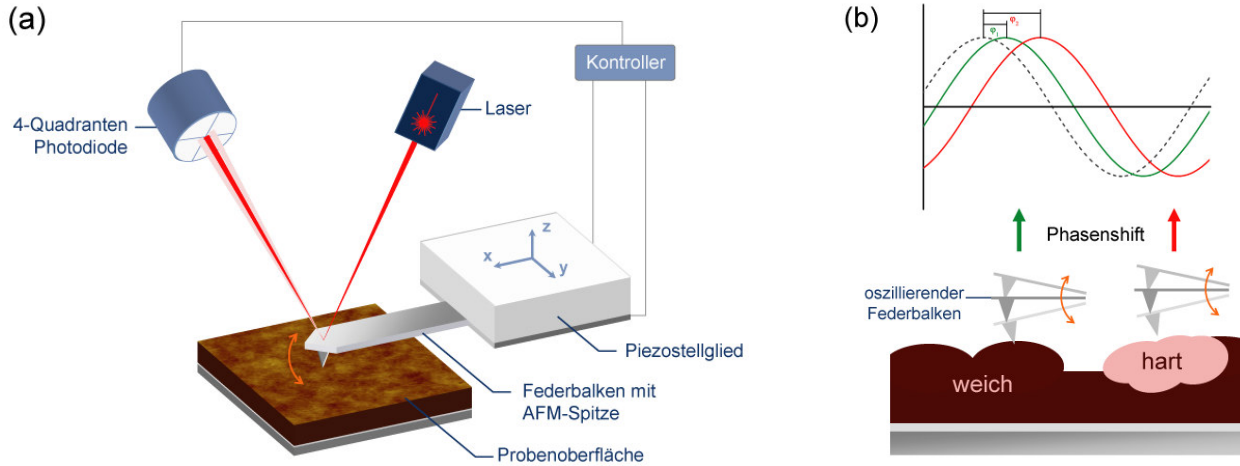
## 4. Charakterisierungsmethoden

Zur Analyse der hergestellten Polymer- und NP-Hybridsysteme wurden verschiedene oberflächensensitive Methoden verwendet, die in den nachfolgenden Abschnitten kurz erläutert werden. Auch sind Analysemethoden mit aufgeführt, die ausschließlich der Charakterisierung der Nanopartikeln dienen. Der Großteil der durchgeführten Messungen, erfolgte mittels Ellipsometrie, weshalb diese Methode im entsprechenden Punkt ausführlicher behandelt wird. Die verwendeten Geräte und messrelevanten Parameter sind jeweils mit angegeben.

### 4.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie basiert auf dem statischen (Kontakt-Modus) oder dynamischen (Nicht-Kontakt- und Tapping®-Modus) Abtasten einer Probenoberfläche mit einer mikroskopisch, kleinen Spitze, die am Ende einer Blattfeder sitzt.<sup>299,300</sup> Um diese Bewegungen sichtbar zu machen, wird ein Laserstrahl auf die Rückseite des Federbalkens fokussiert und der reflektierte Strahl auf eine positionssensitive Diode (4-Quadranten Photodiode) zentriert (Abb. 4.1, links). Eine Bewegung der Blattfeder im Nanometerbereich führt zu einer Bewegung des Laserstrahls im Millimeterbereich (Lichtzeigerprinzip) und wird durch Änderung der Intensitätsverhältnisse in der Photodiode detektiert. Die Messspitzen bestehen meistens aus Silizium oder Siliziumnitrit und können je nach Methode zusätzlich chemisch oder physikalisch funktionalisiert werden.

Im Tapping®-Modus (intermittierender Modus) wird der Federbalken nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt und über die Oberfläche gerastert. Während dieser Bewegung erfolgt lediglich eine kurze Berührung der Spitze mit der zu untersuchenden Oberfläche, wobei



**Abbildung 4.1** (a) Schematischer Aufbau eines AFM-Experiments und (a) schematische Darstellung des Tapping®-Modus (intermittierender Modus) mit Phasenkontrast zur Differenzierung von Materialien.

die Schwingungsamplitude über einen Rückführkreis konstant gehalten wird und Unterschiede in der  $z$ -Ausdehnung als topographische Information abgebildet werden. Aus diesen gemessenen Werten ( $z_j$ ) und der gemittelten Ausdehnung ( $z_{MW}$ ) kann dann die quadratische Oberflächen-rauheit ( $R_q$ ), die der Standardabweichung der gemessenen  $z_i$ -Werte entspricht, wie folgt bestimmt werden:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (z_j - z_{MW})^2}{N}} \quad (4.1)$$

Zusätzlich ist es möglich über die Energiedissipation während einer Schwingung einen Phasenkontrast zu erzeugen, der durch unterschiedliche Wechselwirkungen von Spitze und Probe entsteht (Abb. 4.1, rechts). So kann zwischen harten (z.B. NP) und weichen (z.B. Polymer) oder anziehenden und abstoßenden Bereichen auf der Oberfläche unterscheiden und Materialeigenschaften untersucht werden.

In dieser Arbeit wurde die Oberflächenbeschaffenheit der präparierten Polymerfilme mit Hilfe eines Dimension V mit Nanoscope V-Kontroller der Firma Veeco Instruments (USA) untersucht. Die Aufnahmen erfolgten im Tapping®-Modus mit Phasenkontrast, um Unterschiede zwischen Polymer und Nanopartikeln sichtbar zu machen. Dafür wurden Siliziumspitzen mit einer nominellen Federkonstante von 3-4 N/m und einer Resonanzfrequenz von ca. 65 kHz der Firma BudgetSensors (Bulgarien) verwendet. Die Bearbeitung und Evaluierung der Messdaten erfolgte mit der Software NanoScope Analysis (Version 1.4) der Firma Bruker AXS (Deutschland).

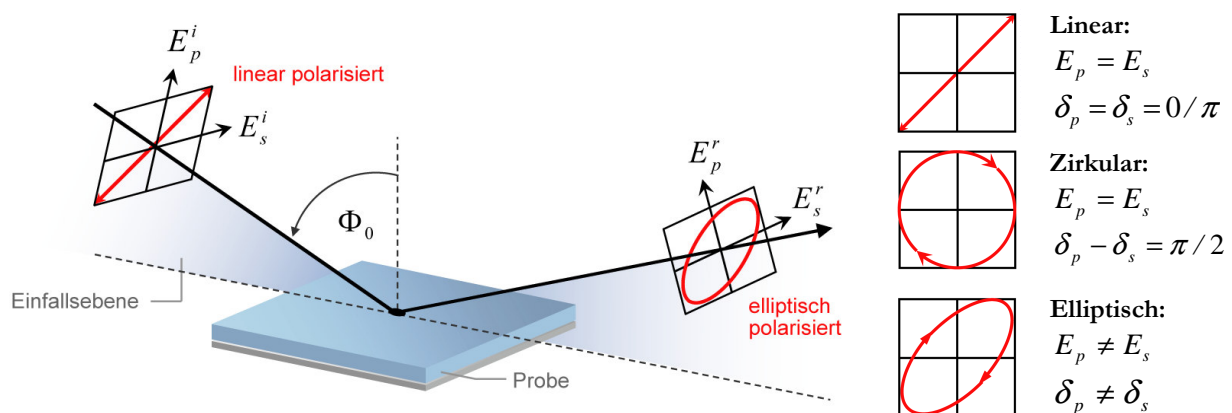
## 4.2 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine optische Methode zur Analyse und Charakterisierung von dünnen Filmen aus verschiedenen Materialklassen (z.B. Metalle, Halbleiter oder Polymere) und ermöglicht die Bestimmung von Schichtdicken und optischen Konstanten (Brechungsindex  $n$ , Extinktionskoeffizient  $k$ ) eines Ein- oder Mehrschichtsystems. Hierfür wird die Änderung des Polarisationszustandes eines Lichtstrahls bei der Reflexion (oder Transmission) an einer Probe gemessen (Abb. 4.2) und die experimentell bestimmten (ellipsometrischen) Winkel Psi ( $\Psi$ ) und Delta ( $\Delta$ ) mit den simulierten Daten eines parametrisierten Modells in einem Fit-Algorithmus in bestmögliche Übereinstimmung gebracht.

Weitere Informationen, sowie detaillierte Beschreibungen zur Thematik können aus der angegebenen Literatur entnommen werden.<sup>301-303</sup>

### 4.2.1 Theoretische Grundlagen

Zur Beschreibung der Reflexion eines polarisierten Lichtstrahls an einer Probenoberfläche, betrachtet man die Änderung des elektrischen Feldes, das sich aus einer parallelen ( $E_p$ ) und senkrechten ( $E_s$ ) Komponente, bzgl. der Einfallsebene, zusammensetzt (Abb. 4.2). Dabei kann die Polarisation des Lichtes durch eine Änderung der Amplitudenverhältnisse ( $E_p/E_s$ ) und Phasenverschiebungen ( $\delta_p - \delta_s$ ) beschrieben werden und zu unterschiedlichen Polarisationszuständen führen (Abb. 4.2).



**Abbildung 4.2** Änderung des Polarisationszustandes bzw. des elektrischen Feldes eines linear polarisierten Lichtstrahls bei der Reflexion an einer Probe, sowie Bedingungen für die möglichen Polarisationszustände.

Diese Polarisationsänderungen des einfallenden (i) und reflektierten (r) Lichtstrahls werden durch die ellipsometrischen Winkel, wie folgt ausgedrückt:

$$\tan \Psi = \frac{E_p^r / E_s^r}{E_p^i / E_s^i} \quad (4.2)$$

$$\Delta = (\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^i - \delta_s^i) \quad (4.3)$$

wobei  $\tan \Psi$  das rel. Amplitudenverhältnis und  $\Delta$  die rel. Phasenverschiebung beschreiben.

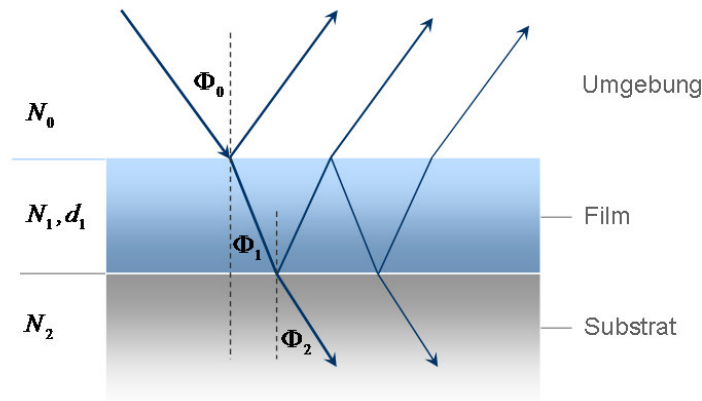
Die Reflektivität ( $\rho$ ) der Probenoberfläche setzt sich aus den komplexen Reflektionskoeffizienten  $R_p$  und  $R_s$  für die p- und s-Komponenten des polarisierten Lichtstrahls zusammen:

$$R_p = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} e^{i(\delta_p^r - \delta_p^i)} \quad R_s = \frac{|E_s^r|}{|E_s^i|} e^{i(\delta_s^r - \delta_s^i)} \quad (4.4)$$

und führt mit (4.2) und (4.3) zur Fundamentalgleichung der Ellipsometrie:

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} = \rho \quad (4.5)$$

Sowohl  $R_p$  als auch  $R_s$  hängen von den Fresnel-Koeffizienten  $r_{p,s}^{jm}$  ab, die die Reflexion eines Lichtstrahls an der Grenzfläche zweier Medien beschreiben (Abb. 4.3).



**Abbildung 4.3** Reflexion und Transmission eines Lichtstrahls (elektromag. Welle) an den Grenzflächen eines einschichtigen Systems bestehend aus Film und Substrat mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften.



Diese sind eine Funktion der Brechungsindizes der beiden Materialien und der Eintrittswinkel des Lichtstrahls in diesen:

$$r_{p,s}^{jm} = F(N_j, N_m, \Phi_j, \Phi_m) \quad (4.6)$$

Der Brechungsindex eines Materials stellt im Allgemeinen eine komplexe Funktion ( $N$ ) dar, die von der Wellenlänge ( $\lambda$ ) des eingestrahnten Lichtes abhängt. Sie setzt sich aus dem realen Brechungsindex  $n(\lambda)$  und dem Extinktionskoeffizienten  $k(\lambda)$  als Imaginärteil mit der imaginären Einheit  $i = \sqrt{-1}$  zusammen (Gl. 4.7).

$$N(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (4.7)$$

Für ein 3-Phasensystem (Abb. 4.3), bestehend aus Substrat (2), Film (1) und Umgebung (0), können die komplexen Reflektionskoeffizienten, wie folgt formuliert werden:

$$R_p = \frac{r_p^{01} + r_p^{12} \cdot e^{(-i2\beta)}}{1 + r_p^{01} \cdot r_p^{12} \cdot e^{(-i2\beta)}} \quad R_s = \frac{r_s^{01} + r_s^{12} \cdot e^{(-i2\beta)}}{1 + r_s^{01} \cdot r_s^{12} \cdot e^{(-i2\beta)}} \quad (4.8)$$

$$\beta = 2\pi \left( \frac{d_1}{\lambda} \right) N_1 \cos \Phi_1 \quad (4.9)$$

Die beim Durchdringen des Films auftretende Phasenänderung des Lichtstrahls, wird als Phasentiefe  $\beta$  bezeichnet (Gl. 4.9) und hängt von der Schichtdicke ( $d_1$ ), dem Brechungsindex ( $N_1$ ) des Films und Einfallswinkel ( $\Phi_1$ ) des Lichtstrahls ab. Anstatt dem komplexen Brechungsindex, wird oft die dielektrische Funktion oder relative Permittivität  $\epsilon$  (Gl. 4.10) verwendet, um Wechselwirkungen zwischen Materialien und elektrischen Feldern zu beschreiben. Sie ist mit den optischen Konstanten  $n$  und  $k$  über (Gl. 4.11) und (Gl. 4.12) verknüpft, wobei der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  durch (Gl. 4.13) gegeben ist.

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2 \quad (4.10)$$

$$n = \left[ 0.5 \left( \epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{0.5} \right) \right]^{0.5} \quad (4.11)$$

$$k = \left[ 0.5 \left( -\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{0.5} \right) \right]^{0.5} \quad (4.12)$$

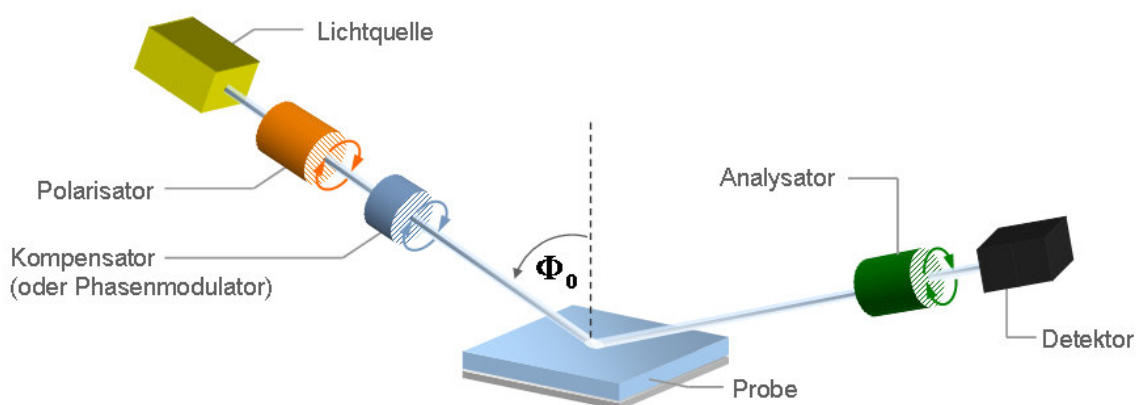
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (4.13)$$

Mit Hilfe geeigneter optischer Modelle (Abschnitt 7.2) werden theoretische  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Werte simuliert und an die experimentellen Daten angepasst (Fit), sodass die Abweichung voneinander minimal ist (globales Minimum). Dieser Schritt erfolgt iterativ durch den Marquardt-Levenberg-Algorithmus und kann dann durch den mittleren, quadratischen Fehler (MSE) quantifiziert werden.

#### 4.2.2 Gerätesetups

Für die experimentelle Bestimmung von  $\Psi$  und  $\Delta$  werden verschiedene Ellipsometersetups verwendet, die im Allgemeinen aus einer Lichtquelle, einem Polarisator (P), Analysator (A), einem optionalen Kompensator (K) und Detektor (Photodiode oder CCD) aufgebaut sind (Abb. 4.4).

Abhängig vom System wird ein rotierender Polarisator, Analysator oder Kompensator eingesetzt, wobei die letzte Komponente auch durch einen Phasenmodulator ausgetauscht werden kann. Die Einstellung des Einfallswinkels erfolgt über ein Goniometer und ermöglicht so zusätzlich Mehrwinkelmessungen. Bei der Einwellenlängenellipsometrie werden Laser (z.B. He-Ne) als Lichtquelle genutzt, wohingegen für die spektroskopische Ellipsometrie UV/VIS- und/oder IR-Quellen eingesetzt werden. Eine Laserquelle hat den Vorteil, dass diese mehr Leistung bringt als eine Breitbandlichtquelle und der Lichtstrahl zu einem kleinen Messspot fokussiert werden kann. Dies wird z.B. für die bildgebende Ellipsometrie genutzt, um die Oberflächentopologie einer Probe mit entsprechenden Informationen über Schichtdicke und Brechungsindex abzubilden.



**Abbildung 4.4** Schematischer Aufbau eines Ellipsometer-Setups bestehend aus einer Lichtquelle, einem Polarisator (P), optionalen Kompensator (K), Analysator (A) und Detektor. Je nach Aufbau werden die optischen Komponenten (P, K, A) als rotierende Elemente eingesetzt.

Ein großer Vorteil der spektroskopischen Ellipsometrie besteht zum einen darin, dass im verwendeten Spektralbereich variiert werden kann und so z.B. Elektronenübergänge, Plasmonenanregung (im UV/VIS),<sup>304</sup> sowie strukturelle Änderungen (im IR)<sup>305-307</sup> detektiert werden können. Zum anderen bietet sie eine hohe Anzahl an ermittelten  $\Psi / \Delta$ -Wertepaaren, wodurch der Informationsgehalt einer Messung steigt und die Analyse komplexer Eigenschaften (z.B. Anisotropie) ermöglicht.

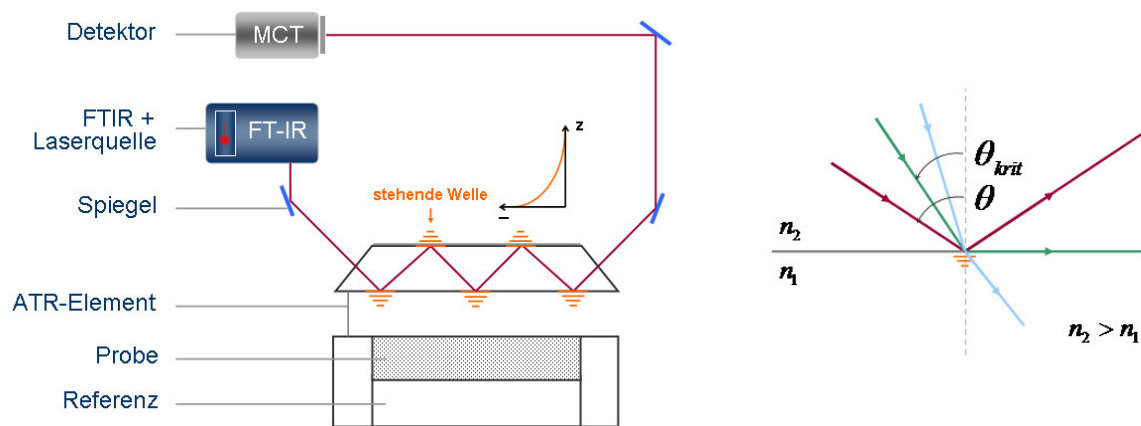
### 4.2.3 Ellipsometrie von dünnen organischen Filmen

Durch Anwendung der spektroskopischen Ellipsometrie auf dünne organische Filme, ist es möglich, Informationen über die dielektrischen Funktion bzw. die optischen Konstanten eines Systems zu erhalten. Weiterhin kann mit Hilfe von Effektiv-Medium-Ansätzen die Zusammensetzung untersucht und quantifiziert werden.<sup>304</sup> Die Analyse der Oberflächendynamik oder molekularen Orientierung in einem System, sowie die von *in situ* ablaufenden Prozessen sind möglich.<sup>308</sup> So wurde unter anderem der Aufbau von SAMs mittels IR-Ellipsometrie<sup>309,310</sup> und das Ad- und Desorptionsverhalten von Proteinen an schaltbaren Polymerbürsten mittels VIS-Ellipsometrie untersucht.<sup>34,57</sup>

Zur Analyse der präparierten Polymerfilme und -bürsten, sowie deren Schaltverhalten, wurde ein alpha-SE® Ellipsometer der Firma J.A. Woollam (USA) mit rotierendem Kompensator und CCD-Detektor verwendet. Die Messungen wurden im Wellenlängenbereich zwischen 370-900 nm und bei einem Einfallswinkel von 70° durchgeführt, der in der Nähe des Polarisationswinkel von Silizium ( $\sim 73^\circ$ )<sup>311</sup> liegt. Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte mit der integrierten Software CompleteEASE® (Version 4.64) unter Verwendung, der in 7.2 beschriebenen, optischen Modelle.

## 4.3 ATR-FTIR-Spektroskopie

Die Abgeschwächte Totalreflexion (*attenuated total reflexion*, ATR) ist eine Methode der FT-IR-Spektroskopie zur Analyse von Materialoberflächen und dünnen Filmen.<sup>312</sup> Das grundlegende Prinzip basiert auf der Messung der Intensität eines, an einer Grenzfläche zwischen einem optischen dichteren ( $n_2$ ) und dünneren ( $n_1$ ) Medium, total reflektierten Lichtstrahls (Abb. 4.5). Diese Totalreflexion tritt nur auf, wenn der Einfallswinkel  $\theta$  größer als der Grenzwinkel  $\theta_{krit}$  ist. An der Grenzfläche kommt es zur Ausbildung einer stehenden Welle, deren Intensität exponentiell mit dem Abstand ( $z$ ) von der Oberfläche abnimmt.



**Abbildung 4.5** Schematischer Aufbau eines ATR-FTIR-Setups nach der SBSR-Methode<sup>313</sup> und Prinzip der Totalreflexion eines Lichtstrahls an der Grenzfläche zwischen einem optischen dichteren ( $n_2$ ) und dünneren ( $n_1$ ) Medium.

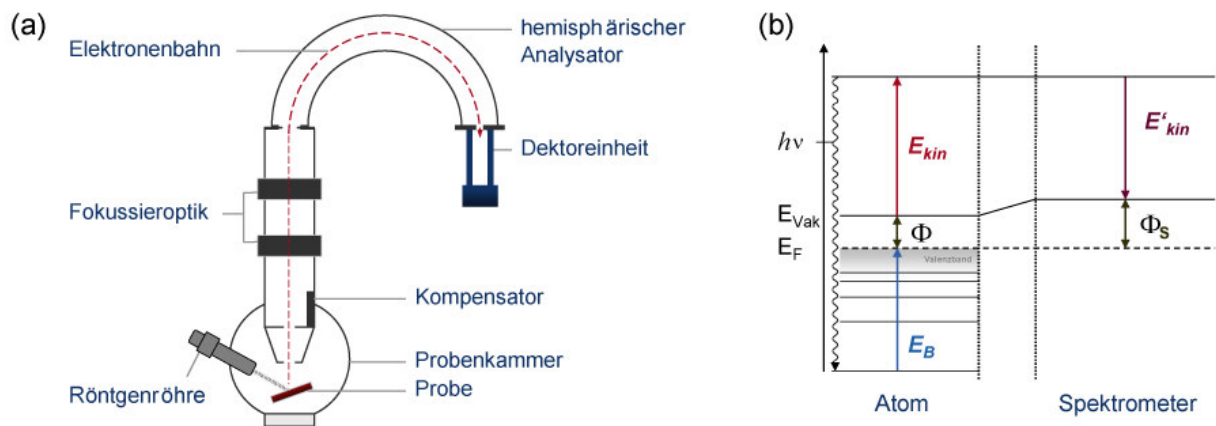
In den Bereichen auf der Oberfläche, wo sich Material befindet, werden Schwingungszustände angeregt und „schwächen“ die Intensität des reflektierten Infrarotstrahls, was zu spezifischen Absorptionsbanden im IR-Spektrum führt. Als Reflexionselement dienen ATR-Kristalle aus Silizium, Germanium oder Zinkselenid, die in ihren Dimensionen variabel sind und so Mehrfachreflexionen im Kristall ermöglichen.

Neben der Analyse von dünnen Polymerfilmen,<sup>26</sup> eignet sich die ATR-Methode zur Charakterisierung von funktionalisierten Nanopartikeln und wurde für die Analyse der Oberflächenmodifikation der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP eingesetzt. Die Spektren wurden mit der so genannten „Single-Beam-Sample-Reference“ (SBSR) Methode<sup>313,314</sup> (OPTISPEC, Schweiz) an einem IFS 55 Equinox FTIR-Spektrometer der Firma Bruker Optics (Deutschland) mit MCT-Detektor aufgenommen. Als Substrat und Reflexionselement wurden geschliffene, trapezförmige Siliziumkristalle ( $50 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ ) der Firma Komlas (Deutschland) verwendet.

## 4.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Das Prinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie<sup>315</sup> basiert auf dem von Albert Einstein 1905 erklärten photoelektrischen Effekt<sup>316</sup> und entsprechend formulierten, photochemischen Quantenäquivalentgesetz (Gl. 4.14).

$$E_p = h\nu = E_B + E_{kin} + \Phi \quad (4.14)$$



**Abbildung 4.6** (a) Schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektrometers, mit dem die spezifische Bindungsenergie  $E_B$  eines am Atomkern gebundenen Elektrons, aufgrund des (b) äußeren photoelektrischen Effekts,<sup>317</sup> ermittelt werden kann.

Bei Bestrahlung einer Probe mit kurzwelligem Licht  $h\nu$ , wobei  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Frequenz des Lichtes ist, kann ein Photon der Energie  $E_p$  mit einem am Kern gebundenen Elektron wechselwirken. Hierbei existiert eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass dieses Elektron aus seinem Orbital gelöst wird. Das emittierte Photoelektron muss nun seine spezifische Bindungsenergie  $E_B$  und einen geringen Energiebeitrag  $\Phi$  überwinden, um vom Fermi-Niveau in das Vakuum-Niveau zu gelangen [Abb. 4.6 (b)]. Anschließend besitzt es dann die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$ , die mit einem Spektrometer gemessen werden kann. Dieses besteht für gewöhnlich aus einer Röntgenquelle (Röntgenröhre) und elektromagnetischer Fokussieroptik, die an eine Probenkammer angeschlossen ist, sowie einem hemisphärischen Analysator mit anschließender Detektoreinheit [Abb. 4.6 (a)]. Als Anodenmaterial in einer Röntgenröhre wird meist Magnesium oder Aluminium verwendet, da diese eine charakteristische Röntgenstrahlung mit definierten Energien aufweisen. Durch Verwendung eines Monochromators kann die Energieauflösung des Spektrometers deutlich verbessert werden. Um störende Zusammenstöße mit Gasmolekülen zu vermeiden, wird im Ultrahochvakuum ( $<10^{-8}$  mbar) gemessen. Nach Auftreffen der Röntgenstrahlung auf eine Probe, werden die generierten Photoelektronen fokussiert und deren kinetische Energie mittels eines hemisphärischen Analysators energiesepariert detektiert. Anschließend kann die Bindungsenergie des Photoelektrons nach Gl. 4.14 bestimmt und Informationen über die energetische Lage des ursprünglichen Orbitals erhalten werden.

Mit XPS ist es möglich, die Elementarzusammensetzung einer Probe zu bestimmen, wobei Wasserstoff und Helium nicht nachgewiesen werden können. Weiterhin lassen sich Bindungszustände in Molekülen auf der Oberfläche analysieren, wobei die max.

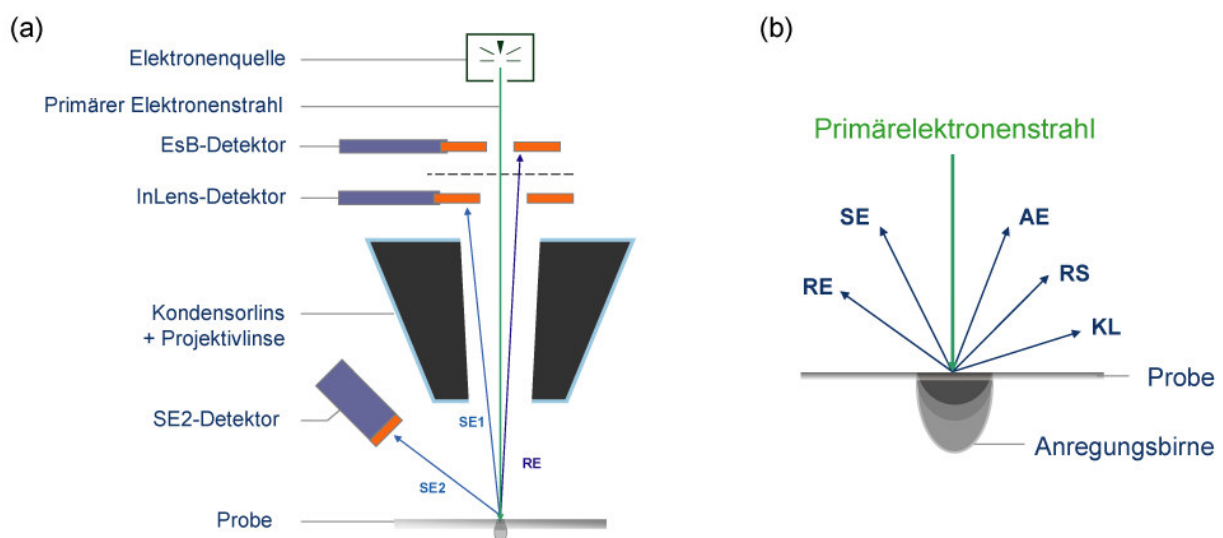
Informationstiefe ( $\sim 10$  nm) durch die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen bestimmt ist, die durch unelastische Stöße (z.B. mit noch gebundenen Elektronen) beeinflusst wird.<sup>317</sup>

Zur Analyse der hergestellten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP und deren Konzentrationsbestimmung in den NP-Polymer-Hybridsystemen wurde ein AXIS ULTRA Spektrometer der Firma Kratos Analytical (England) verwendet. Die Röntgenquelle bestand aus einem monochromatischen  $\text{Al K}\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) Strahler mit 300 W bei 15 kV. Die kinetische Energie der Photoelektronen wurde mit einem hemisphärischen Analysator auf 160 eV für Übersichtsspektren und 20 eV für hoch aufgelöste Spektren eingestellt. Die Ladungskompensation erfolgte durch eine Niederenergie-Elektronenquelle in Verbindung mit magnetischer Immersionslinse der Extraktions-Elektronenoptik. Die Analyse der Spektren erfolgte mit der Software CASA-XPS (Version 2.2.58).

## 4.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Erzeugung von REM-Bildern erfolgt durch das Abtasten einer Probe oder Oberfläche im Hochvakuum ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar) mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Material können zu dessen Analyse genutzt werden.<sup>318</sup>

Der allgemeine Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [Abb. 4.7 (a)] umfasst eine Elektronenquelle (Glüh- oder Feldemissionskathode), eine Kondensor- und Objektivlinse



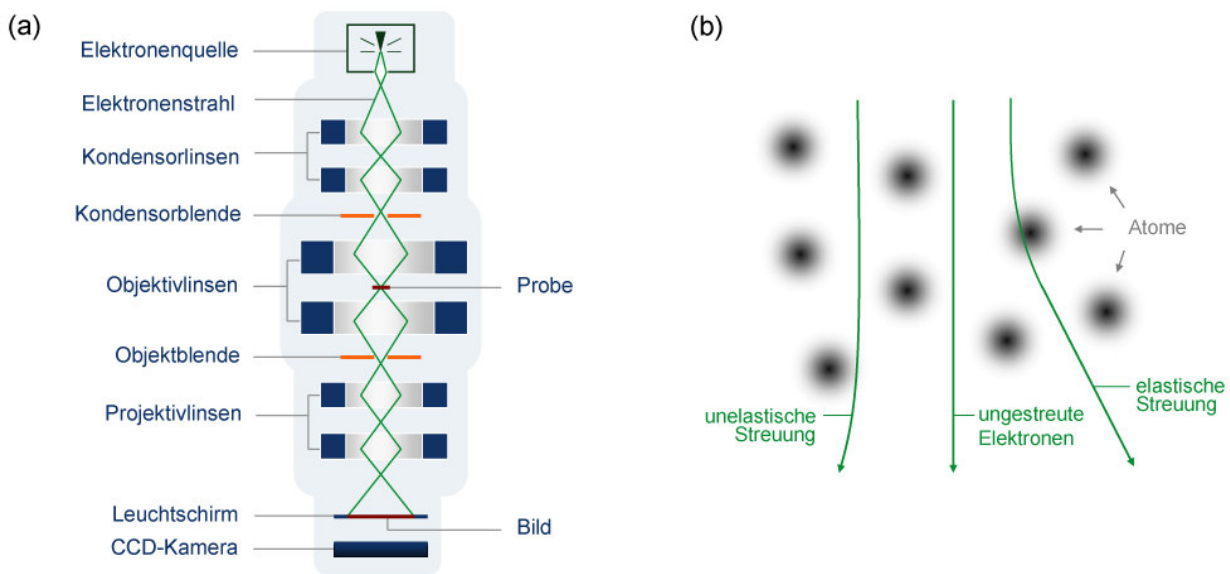
**Abbildung 4.7** (a) Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops und (b) auf der Probenoberfläche entstehende Wechselwirkungsprodukte: Sekundär- (SE) und Rückstreuungselektronen (RE), Auger-Elektronen (AE), Röntgenstrahlung (RS) und Kathodolumineszenz.<sup>319</sup>

(elektrostatische und -magnetische Felder), sowie mehrere Detektoren (Szintillatoren) zur Analyse der Wechselwirkungsprodukte. Die Probe selbst muss eine ausreichende Leitfähigkeit aufweisen. Trifft der Primärelektronenstrahl (PE) auf die Probe, entsteht eine sog. Anregungsbirne, in der mehrere Wechselwirkungsprodukte [Abb. 4.7 (b)] entstehen, die mit geeigneten Detektoren zur Materialanalyse genutzt werden können. Am häufigsten werden Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (RE) zur Bilderzeugung verwendet. Hierbei unterscheidet man zwischen den Typen SE1, die direkt am Spotzentrum entstehen und SE2, die durch Mehrfachstreuung in der Probe entstehen und diese in einem größeren Abstand vom Spotzentrum verlassen. Die durch Rückstreuelektronen an entfernten Orten entstehenden SE3-Elektronen tragen jedoch nicht zur Bildinformation bei. Mit Hilfe des InLens-Detektors ist es möglich hauptsächlich SE1-Elektronen, ohne Signalüberlagerung von Rückstreuelektronen, effizient zu detektieren und die Oberfläche optimal abzubilden. Materialkontraste können durch die Detektion von Rückstreuelektronen im Strahlengang mit einem EsB-Detektor sichtbar gemacht werden, wobei durch Variation der Primärstrahlenergie, RE-Elektronen aus unterschiedlichen Schichten analysiert werden können.<sup>319</sup>

Die Verteilung und Anzahl der eingebetteten oder angebundenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP in den Polymerfilmen bzw. -bürsten, wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie mit einem NEON40 EsB der Firma Carl Zeiss (Deutschland) untersucht. Zu diesem Zweck wurde ausschließlich der InLens-Detektor des Geräts bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV, mit einer Kondensorblende von 30 µm und einem Arbeitsabstand von 2 mm, verwendet. Die Auswertung der aufgenommenen Bilder, erfolgte mit der Software Scandium (Version 5.1) der Firma Olympus Soft Imaging Solutions GmbH (Deutschland).

## 4.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie ist eine hochauflösende Darstellung und Analyse von Objekten im Nanometerbereich möglich, die durch Wechselwirkung mit durchstrahlten Elektronen hervorgerufen wird [Abb. 4.8 (b)].<sup>320,321</sup> Der Kontrast, der dabei abgebildet wird, entsteht durch Streuung (elastisch und unelastisch) der Elektronen im Material und ist abhängig von der Ordnungszahl der Atome, Orientierung der Kristallgitter, sowie der Dichte und Dicke der durchstrahlten Bereiche. Diese sollten nicht dicker als max. 100 nm sein, was spezielle Präparationsverfahren (z.B. *focused ion beam* oder Ultramikrotomie) erfordert. Im Falle von kristallinen Proben kommt es zusätzlich zum Beugungseffekt, mit dessen Hilfe sich deren Kristallstruktur bestimmen lässt.



**Abbildung 4.8** (a) Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops und (b) Wechselwirkung der durchstrahlten Elektronen (Elektronenstrahl) mit den Atomen in einer Probe.<sup>320</sup>

Als Elektronenquelle werden hauptsächlich Feldemissionskathoden verwendet, die einen Primärelektronenstrahl produzieren, der über mehrere elektromagnetische Linsen fokussiert wird [Abb. 4.8 (a)]. Hierbei unterscheidet man zwischen Kondensor-, Objektiv-, Zwischen- und Projektivlinsen, mit denen die Bildhelligkeit, gleichmäßige Ausleuchtung oder Fokussierung des Elektronenstrahls, sowie Fokus und Abbildungsvergrößerung gesteuert werden kann. Durch den Einsatz von Blenden können bestimmte Teile des gestreuten Strahls entfernt werden und so unterschiedliche Kontraste erzeugt werden, die analytisch nutzbar sind. Der durchgelassene Strahl landet am Ende auf einem mit Leuchtstoff bedeckten Bildschirm, der fluoresziert, wenn Elektronen auf ihn einfallen oder wird über Szintillatoren mit Transferoptik zu einer CCD-Kamera geleitet.

Neben der reinen Abbildung von einzelnen Objekten und/oder Strukturen, können, durch spezielle Analysatoren (z.B. EELS oder EDX), zusätzlich materialspezifische Informationen von der Probe erhalten werden. Weiterhin existieren Sonderverfahren, wie die hochaufgelöste (HRTEM) und energiegefilterte (EFTEM) Transmissionselektronenmikroskopie oder *cryo*-TEM, mit denen die Analyse von Enzymen, Membrangrenzflächen oder Strukturen von Makromolekülen möglich ist.<sup>322</sup>

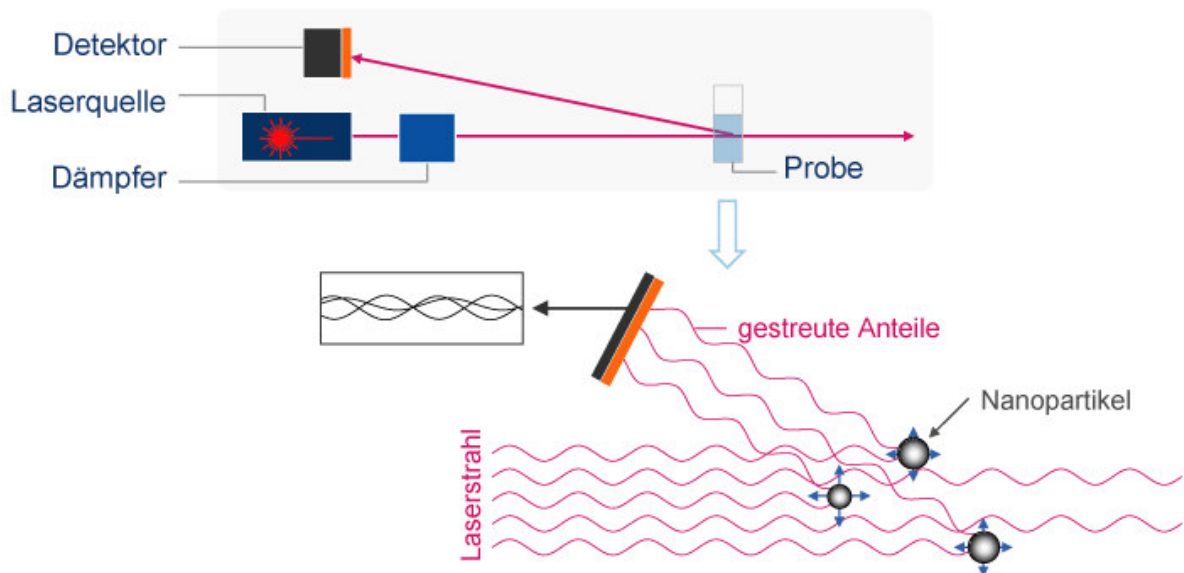
Zur Bestimmung des Kerndurchmessers der synthetisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP wurde ein LIBRA120 bzw. LIBRA200 der Firma Carl Zeiss (Deutschland) verwendet. Zu diesem Zweck wurde eine verdünnte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-Dispersion auf ein, mit Kohlenstoff beschichtetes, TEM-Netzchen getropft und gewartet, bis das Lösungsmittel verdampfte. Die Auswertung der



aufgenommen Bilder erfolgte mit der Software Scandium (Version 5.1) der Firma Olympus Soft Imaging Solutions (Deutschland).

## 4.7 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Trifft Licht auf kleine Partikel (z.B. NP) oder Aggregate (z.B. Polymere) in einem Medium, so wird es in alle Richtungen gestreut (Rayleigh-Streuung), wobei das resultierende Streulicht der verschiedenen Streuzentren miteinander interferiert.<sup>323,324</sup> Bei Verwendung von kohärentem und monochromatischem Laserlicht, führt dies zu Fluktuationen in der Streuintensität, da sich die Abstände der Partikel (Streuzentren) durch die Brown'sche Molekularbewegung fortwährend ändern, wobei sich kleinere Partikel schneller und größere langsamer bewegen (Abb. 4.9).



**Abbildung 4.9:** Schematischer Aufbau eines DLS-Setups mit Laserquelle und Streuwechselwirkung des Laserlichts mit Nanopartikeln, die in dispergierter Form in einem Medium (z.B. Wasser) vorliegen.<sup>324</sup>

Nach zeitabhängiger Analyse dieser Fluktuationen, können Informationen über die Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen im Medium gewonnen werden. Dabei wird eine, aus den Messdaten gewonnene, Autokorrelationsfunktion durch eine Exponentialfunktion (Cumulant-Fit) angenähert und über die Stokes-Einstein-Beziehung (Gl. 4.15) der Diffusionskoeffiziente  $D$  und der hydrodynamische Radius  $R_0$  bestimmt.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad (4.15)$$

Hierbei sind  $T$  die Temperatur,  $\eta$  die Viskosität des Mediums und  $k_B$  die Boltzmannkonstante. Dies geschieht für alle gemessenen Fluktuationen, aus denen dann eine Größenverteilung der Partikel in dem Medium erhalten wird.

Die hydrodynamischen Durchmesser der synthetisierten und modifizierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP wurden mit einem Zetasizer Nano S der Firma Malvern (England) bestimmt. Die Detektion erfolgte mit einem NIBS-Rückstreudetektor in einem Winkel von  $173^\circ$ . Für die durchgeführten Messungen in *n*-Hexan wurde eine Viskosität von 0.320 (20 °C) bzw. 0.887 (25 °C) für Messungen in Wasser verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der integrierten Software von Malvern.

## Kapitel II

### Experimenteller Teil



## 5. Polymer- und Nanopartikelsynthese

### 5.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

#### **Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DRX 500 NMR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden bei 500,13 MHz gemessen. Als Lösungsmittel kamen  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{DMSO-d}_6$  zum Einsatz, wobei das Restprotonensignal des jeweiligen Lösungsmittels zur internen Kalibrierung [ $\text{CDCl}_3$ :  $\delta(^1\text{H}) = 7.26$  ppm;  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta(^1\text{H}) = 2.50$  ppm] diente.

#### **Gelpermeationschromatographie (GPC)**

Die angegebenen Molekulargewichte und Molmassenverteilungen der Polymere wurden mit Hilfe von zwei verschiedenen GPC-Systemen unter Verwendung von DMAc als Elutionsmittel bestimmt. Zur Separation wurde zum einen ein LC HP 1100 GPC-Komplettsystem (binäre Pumpe, Autosampler, RI- und DA-Detektor) von Agilent Technologies Inc. (USA) mit 2 Zorbax PSM Trimodal-S Säulen (Agilent, 5  $\mu\text{m}$ , 250 mm x 6,2 mm) mit DMAc/2 vol%  $\text{H}_2\text{O}$ /3  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  LiCl (als Eluent) bei einer Flussrate von 0.5 ml/min verwendet. Für die im AK Kuckling hergestellten Polymere wurde ein GPC-System, ausgestattet mit einer Pumpe vom Typ 655A-11 (Merck Hitachi), einem RI-Detektor vom Typ Smartline RI Detector 2300 (Knauer) und Degasser vom Typ Smartline Manager 5000 (Knauer) mit drei PSS-GRAM Säulen (PSS guard,  $10^3$  Å und  $10^2$  Å, 10  $\mu\text{m}$ ) mit DMAc bei einer Flussrate von 1 ml/min verwendet. Zur Erstellung der Kalibrierbeziehung zwischen der Molmasse und dem Elutionsvolumen wurden Polymethylmethacrylatstandards mit enger Molmassenverteilung eingesetzt (Agilent EasiVial PMMA). Die Konzentrationen der filtrierten Polymerlösungen betrugen 2 bzw. 6 mg/ml.

### **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)**

Die DSC-Messungen wurden an einem DSC Q1000 von TA Instruments in Standard-Aluminiumpfännchen unter Stickstoffatmosphäre in einem Heizen-Kühlen-Heizen-Zyklus temperaturmoduliert durchgeführt. Die durchschnittliche Heizrate betrug  $\pm 2$  K/min mit einer Amplitude von  $\pm 0,31$  K und einer Periode von 40 s. Die Gerätekalibrierung in Bezug auf die Temperatur erfolgte mit Indium ( $T_m = 156,6$  °C,  $\Delta H = 28,6$  J/g). Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) wurde aus dem „reversing heat flow“-Signal des 2. Aufheizens mittels Halbstufenregel bestimmt.

### **Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Zur Bestimmung der Ligandenmenge auf der Oberfläche der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel und des thermischen Abbauverhaltens der synthetisierten Polymere wurde ein Q5000 von TA Instruments (USA) verwendet. Der Abbau der Liganden wurde zusätzlich durch Kopplung des Q5000 an ein FT-IR Nicolet 380 der Firma TE Scientific Instruments LCC (USA) verfolgt. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre in Platinpfännchen mit Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 700 °C. Die Kalibrierung der Temperatur erfolgte mit Curie-Punkt-Standards (Alumel: 163 °C, Nickel: 354 °C, Perkalloy: 596 °C).

### **Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS)**

Die Bestimmung der Monomerkonzentration in der ATRP-Reaktionslösung erfolgte durch ein 6890N/5973N GC-MS-System mit einer J&W 122-7032 DB-WAX Trennsäule (250  $\mu\text{m}$  x 30 m) der Firma Agilent Technologies Inc. (USA). Das Splitverhältnis betrug 200:1. Die Trennung erfolgte mittels Temperaturgradient (50°C-200°C) mit einer Heizrate von 12 K/min und einer Flussrate von 1.2 ml/min. Es wurde eine Kalibriergerade mit internem Standard (*n*-Butanol) erstellt und die Monomerkonzentration durch das Verhältnis der Flächenintegrale ermittelt.

### **Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)**

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte als Kaliumbromid-Pressling in Transmission mit Hilfe eines Vertex 80v der Firma Bruker Optics Inc. (USA) unter Verwendung eines DTGS-Detektors. Die Messungen wurden im Wellenzahlenbereich von 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$  und einer *scan*-Anzahl von 32 durchgeführt. Nach Subtraktion des KBr-Spektrums erfolgte eine Basislinienkorrektur des Probenspektrums.

### **UV/VIS-Spektroskopie**

Die UV/VIS-Spektren in Lösung und von den präparierten Filmen wurden mit einem Cary6000i Spektrophotometer (spektrale Bandbreite: 1 nm) der Firma Varian, Inc. (USA)

aufgenommen. Für die *in situ* Messung der präparierten Filme wurden diese mit einer speziellen Klemmvorrichtung in eine Standardkuvette (10 mm) platziert.

### Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenz-Spektren in Lösung und von den präparierten Filmen wurden mit einem Fluorolog 3 Spektrofluorometer (spektrale Bandbreite: 3 nm) der Firma Horiba Jobin Yvon (USA) aufgenommen, wobei für die präparierten Filme der „front-face-mode“ eingesetzt wurde.

### Vibrationsmagnetometrie

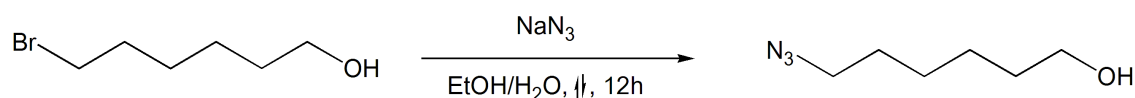
Die Aufnahme der Magnetisierungskurven der hergestellten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP erfolgte an einem PPMS (Physical Property Measurement System) Vibrationsmagnetometer (VSM) mit 9 Tesla der Firma Quantum Design, Inc. (USA) am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden. Die Messungen erfolgten bei 300K im Resistance-Modus bei einer magnetischen Flussdichte von  $\pm 5$  T.

### Verwendete Chemikalien

Die für diese Arbeit verwendeten Lösungsmittel waren von analytischer Qualität (Reinheitsgrad mind. 99 %) und wurden je nach Art über Molekularsieb und unter Argon aufbewahrt. Die Bereitstellung von deionisiertem Wasser erfolgte durch ein Milli-Q Direct 8-System von der Firma EMD Milipore Corporation (USA). Das aufgereinigte Wasser wurde unmittelbar vor den Versuchen frisch entnommen. Alle anderen eingesetzten Chemikalien sind in Anhang A1 mit Angabe der Reinheit und Herkunft aufgelistet und wurden, wenn nicht anderes an entsprechender Stelle angegeben, so verwendet.

## 5.2 Darstellung von Azid- und Alkinfunktionalisierten Verbindungen

### 5.2.1 Synthese von 6-Azido-1-hexanol (Azid-Linker)

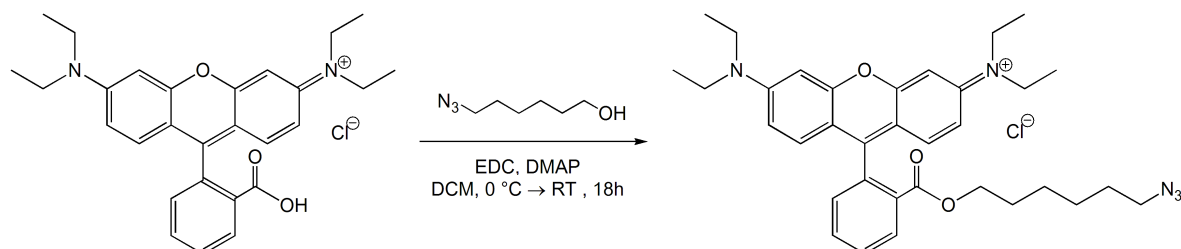


Es wurden 2,61 g (40 mmol) Natriumazid und 3,73 g (20 mmol) 6-Brom-1-hexanol in 50 ml EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (16:1, v/v) gelöst und unter Rückfluss für 12 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT, wurde ein Großteil des Lösungsmittels unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und dreimal mit 70 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Anschließend wurde die

etherische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die erhaltene, farblose Flüssigkeit konnte ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

Ausbeute: 2,44 g (85 %).  
 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}]$ =1.38-1.41 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.54-1.66 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 3.27 (t,  $J$ =7.0 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}_3$ ); 3.65 (t,  $J$ =6.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ).

### 5.2.2 Synthese von Azid-funktionalisiertem Rhodamin B



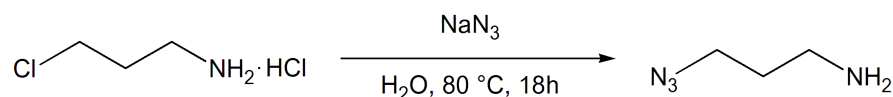
Gemäß [325] wurden 2,42 g (5 mmol) Rhodamin B und 1,07 g (7,5 mmol) 6-Azido-1-hexanol X in 40 ml trockenem DCM gelöst und unter Argon auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 1,47 g (7,5 mmol) EDC und 92,6 mg (0,75 mmol) DMAP wurde für weitere 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung dreimal mit 50 ml 1 M HCl, dreimal mit 50 ml 1 M  $\text{NaHCO}_3$  und einmal mit 50 ml gesättigter  $\text{NaCl}_{\text{aq}}$  gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Aufreinigung wurde das erhaltene Rohprodukt in 5 ml THF gelöst und zweimal in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gefällt. Nach Filtration und Trocknung bei RT im Vakuum, wurde ein grüner, glänzender Feststoff erhalten

Ausbeute: 2,04 g (68 %).  
 UV/VIS ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ )= 560 nm (4,980), 557 nm (5,088).  
 Fluoreszenz:  $\lambda_{525}$  = 580 nm ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 577 nm ( $\text{EtOH}$ ).  
 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}]$ =1.17-1.29 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ); 1.32 (t,  $J$ =7.3 Hz, 12H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ); 1.45 (quintett,  $J$ =6.6, 7.3, 7.9, 6.7 Hz, 2H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 1.50 (quintett,  $J$ =7.0, 7.3, 7.8, 7.0 Hz, 2H,  $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 3.22 (t,  $J$ =7.0 Hz, 2H,  $\text{N}_3\text{-CH}_2$ ); 3.65 (q,  $J$ =7.3 Hz, 8H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ); 4.01 (t,  $J$ =6.6 Hz, 2H,  $\text{O-CH}_2$ ); 6.83, d,  $J$ =2.6 Hz, 2H, 3(11)-CH; 6.94 (dd,  $J$ =2.6 Hz,  $J$ =9.6



Hz, 2H, 1(13)-CH); 7.07 (d,  $J=9.5$  Hz, 2H, 6(14)-CH); 7.30 (dd,  $J=1.3$  Hz,  $J=7.6$  Hz, 1H, 20-CH); 7.73 (td,  $J=1.3$  Hz,  $J=7.6$  Hz, 1H, 18-CH); 7.80 (td,  $J=1.3$  Hz,  $J=7.6$  Hz, 1H, 19-CH); 8.28 (dd,  $J=1.3$  Hz,  $J=7.7$  Hz, 1H, 17-CH).

### 5.2.3 Synthese von 3-Azido-1-propanamin (Azid-Linker)

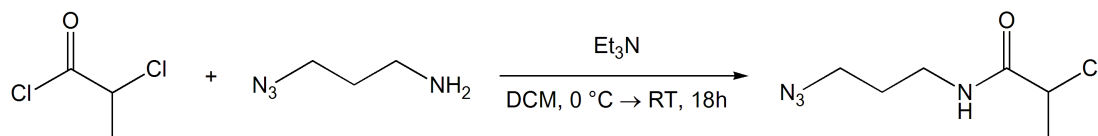


Nach [326] wurden 3,92 g (60 mmol) Natriumazid und 2,65 g (20 mmol) 3-Chlorpropylamin Hydrochlorid in 20 ml Wasser gelöst und bei 80 °C für 18 h gerührt. Nachdem die Reaktionslösung abkühlte, wurde diese mit 100 ml Et<sub>2</sub>O verdünnt und mit 8 g KOH-Pellets versetzt, wobei darauf zu achten war, dass die Temperatur unter 10 °C blieb. Die etherische Phase wurde abgetrennt und die wässrige zweimal mit 50 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Vakuumdestillation bei 41 °C und 20 mbar wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1,13 g (57 %)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm]=1.08 (s, 2H, NH<sub>2</sub>); 1.70 (q, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 2.78, t, 2H, CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>); 3.35 (t, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

### 5.2.4 Synthese von N-(3-azidopropyl)-2-chlorpropanamid (Azid-Initiator)



Gemäß [180] wurden 0.91 g (9 mmol) 3-Azido-1-propanamin und 1.1 g (10,8 mmol) Triethylamin in 10 ml trockenem DCM gelöst und unter Argon auf 0 °C abgekühlt. Nach tropfenweiser Zugabe von 1.83 g (14,4 mmol) 2-Chlorpropansäurechlorid, wurde für weitere 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 20 ml 1 M NaOH gequenchet und die wässrige Phase zweimal mit 50 ml DCM extrahiert. Danach wurden die gesammelten organischen Phasen mit 20 ml 1 M HCl gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das

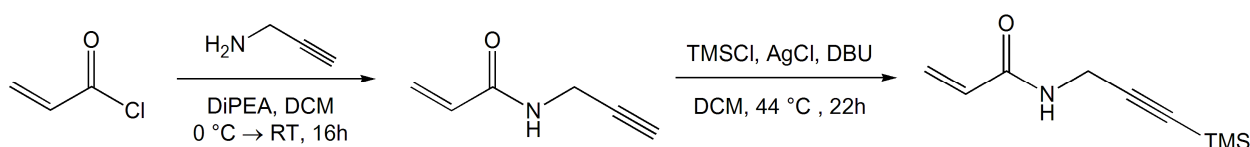
Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ) gereinigt und lieferte eine gelbliche, leicht viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,22 g (71 %).

$R_f$ : 0.61 (EtOAc/*n*-Hexan, 1:1, v/v).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}]$ =1.73 (d,  $J$ =7.1 Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{Cl})\text{-CH}_3$ ); 1.80 (quintett,  $J$ =6.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 3.37-3.40 (m, 4H,  $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 4.40 (q,  $J$ =7.1 Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{Cl})\text{-CH}_3$ ).

### 5.2.5 Synthese von *N*-(3-(trimethylsilyl)propargyl)acrylamid (Alkin-Monomer)



Nach [209] wurden 2,81 g (50 mmol) Propargylamin und 6,49 g (50 mmol) Diisopropylethylamin in 90 ml trockenem DCM gelöst und unter Argon auf 0°C abgekühlt. Danach wurden 3,73 g (40 mmol) Acryloylchlorid über 20 min hinzuge tropft und für weitere 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit gesättigter  $\text{NaCl}_{\text{aq}}$  und zweimal mit 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und die wässrige Phase einmal mit DCM extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ) gereinigt und lieferte einen gelblichen, teilkristallinen Feststoff.

Ausbeute: 2,38 g (54 %).

$R_f$ : 0.74 (EtOAc/*n*-Hexan, 2:1, v/v).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}]$ =2.25 (t,  $J$ =2.5 Hz, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 4.13 (dd,  $J$ =2.5 Hz,  $J$ =5.1 Hz, 2H,  $\text{NH-CH}_2$ ); 5.68 (dd,  $J$ =1.3 Hz,  $J$ =10.1 Hz, 1H, cis  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 6.17 (dd,  $J$ =10.1 Hz,  $J$ =17.1 Hz, 1H, cis  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 6.32 (dd,  $J$ =1.3 Hz,  $J$ =10.1 Hz, 1H, trans  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 6.46 (br, 1H, NH).

#### Einführung der TMS-Schutzgruppe

Zu einer Suspension aus 0,29 g (2 mmol) AgCl in 43 ml trockenem DCM wurden 0,91 g (8,3 mmol) des erhaltenen *N*-Propargylacrylamids und 6,25 g (40 mmol) DBU gegeben und für 10

min unter Argon bei RT gerührt. Anschließend wurden 9,25 g (8,4 mmol) Trimethylsilylchlorid hinzugegeben und die erhaltene klare, gelbe Lösung unter Rückfluss für weitere 22 h gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionslösung mit 140 ml DCM verdünnt und durch Zugabe von 80 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$  gequenchet. Anschließend wurde die organische Phase mit 80 ml 1 %iger HCl und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ) gereinigt und lieferte einen gelblichen, teilkristallinen Feststoff.

Ausbeute: 0,50 g (33 %).

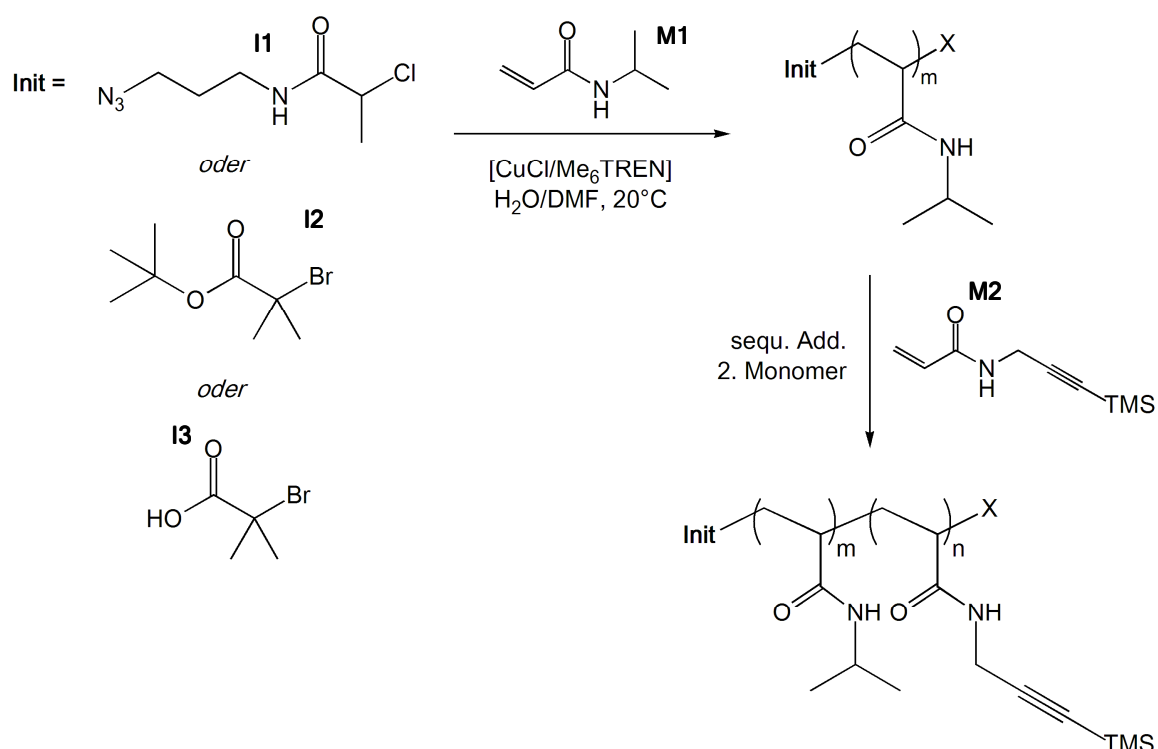
$R_f$ : 0.42 (EtOAc/*n*-Hexan, 1:2, v/v).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}]$ =0.17 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 4.16 (dd,  $J=5.1$  Hz, 2H,  $\text{NH-CH}_2$ ); 5.68 (dd,  $J=1.3$  Hz,  $J=10.4$  Hz, 1H, cis  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 5.75 (br, 1H,  $\text{NH}$ ); 6.10 (dd,  $J=10.4$  Hz,  $J=17.1$  Hz, 1H, cis  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 6.30 (dd,  $J=1.3$  Hz,  $J=10.1$  Hz, 1H, trans  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ).

### 5.3 Darstellung von funktionalisiertem Poly(*N*-isopropylacrylamid)

Die Synthese der in der Arbeit verwendeten Polymere erfolgte auf der Basis der in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dirk Kuckling (Universität Paderborn), im Zeitraum Januar bis Februar 2012, gesammelten Kenntnisse.

#### 5.3.1 Allgemeine Synthese der Polymere via ATRP



Die nachfolgende Arbeitsvorschrift gilt sowohl für die Synthese von mono-, als auch bifunktionalisiertem poly(*N*-isopropylacrylamid) und unterscheidet sich im Wesentlichen nur durch die sequentielle Zugabe von *N*-(3-(trimethylsilyl)propargyl)acrylamid **M2**. Der letzte Schritt wurde nur bei der Verwendung der Initiatoren **I2** und **I3** durchgeführt.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Aufreinigung des Monomers *N*-Isopropylacrylamid **M1** wurde dreimal aus *n*-Hexan umkristallisiert. Das verwendete Kupfer(I)chlorid wurde über Nacht unter Argon in Eissessig gerührt, anschließend mehrfach mit Ethanol gewaschen und für 24 h im Vakuum getrocknet. Durch die verwendeten Lösungsmittel, DMF und H<sub>2</sub>O, wurde für mind. 30 min ein Argonstrom durchgeleitet, um den gelösten Luftsauerstoff größtenteils zu entfernen.

Vor der Polymerisation wurde eine 0.1 M Stammlösung des Cu/Me<sub>6</sub>TREN-Komplexes hergestellt, indem 50 mg (0.51 mmol) Cu(I)Cl und 120 mg (0.52 mmol) Me<sub>6</sub>TREN unter Argon in 5 ml DMF gelöst wurden. Anschließend wurde die resultierende smaragdgrüne Lösung mittels dreier sogenannter *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast, um den restlichen Sauerstoff zu entfernen. In einem 15-ml-Schlenkkolben, gefüllt mit Argon, wurden Initiator und *N*-Isopropylacrylamid in DMF/H<sub>2</sub>O (1:1, v/v) vorgelegt und die resultierende Lösung durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Anschließend wurde auf RT erwärmt und der Schlenkkolben in ein 20 °C temperiertes Wasserbad platziert.

Die Initiierung der Polymerisation erfolgte durch Zugabe von 0.4 ml des Cu/Me<sub>6</sub>TREN-Komplexes in DMF. Nach 100 min Reaktionszeit wurden zur Herstellung des bifunktionalisierten PNiPAAm 0.5 ml einer entgasten Lösung von *N*-(3-(trimethylsilyl)propargyl)acrylamid **M2** in DMF hinzugegeben und für weitere 1,5 h gerührt oder zur Herstellung der monofunktionalisierten Polymere die Reaktion gestoppt und aufgearbeitet.

### Reaktionsstopp und Aufarbeitung

Nach erfolgter Reaktion wurde der Schlenkkolben in flüssigem Stickstoff gegeben, was zum abrupten Stopp der Polymerisation führte. Nachdem die Reaktionslösung komplett erstarrte, wurde das Gefäß durch Öffnen mit Sauerstoff begast und anschließend auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der grüne, viskose Rückstand anschließend in THF gelöst. Zur Entfernung des Cu/Me<sub>6</sub>TREN-Komplexes wurde die konzentrierte THF-Lösung durch eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule gegeben und das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Zum Schluss wurde der farblose, feste Rückstand in ca. 10 ml THF aufgenommen und das Polymer in 200 ml Et<sub>2</sub>O bei -50 °C ausgefällt.

Beim Absaugen/Filtrieren war darauf zu achten, dass mehrfach mit Et<sub>2</sub>O gespült wird. Nach Trocknung bei 40 °C im Vakuum wurde in allen Fällen ein weißes Pulver erhalten.

### Durchgeführte Ansätze

In der nachfolgenden Tabelle 6.2 sind die jeweiligen Ansatzgrößen und Ausbeuten der durchgeführten Polymerisationen mit verschiedenen Initiatorarten (I-Typ) aufgelistet:

- A-I1 → Verwendung des Initiators **I1** mit Azid-Funktionalität
- A-I2 → Verwendung des Initiators **I2** mit *tert*Butyl-geschützter Carboxy-Funktionalität
- A-I3 → Verwendung des Initiators **I3** mit Carboxy-Funktionalität

I-Typ	Nr.	Initiator (mg) / (mmol)	NiPAAm (g) / (mmol)	TMS-PAAm (mg) / (mmol)	DMF/H <sub>2</sub> O (ml)	Ausbeute (g) / (%)
A-I1	P2	7.4 / 0.039	1.80 / 15.90	-	8	1.46 / 81
A-I2	P3	9.1 / 0.040	1.80 / 15.90	-	8	1.35 / 75
	P7	9.3 / 0.041	1.94 / 17.14	-	8	1.56 / 80
	P10	9.0 / 0.039	2.20 / 19.44	104 / 0.55	8	1.62 / 74
	P13	8.9 / 0.039	2.10 / 18.56	104 / 0.55	8.8	1.48 / 70
	P16	8.9 / 0.039	2.20 / 19.44	124 / 0.65	8.8	1.75 / 80
A-I3	P11	7.1 / 0.042	1.89 / 16.70	-	8	1.34 / 74
	P12	7.1 / 0.042	2.10 / 18.56	-	8.8	1.55 / 74
	P14	7.0 / 0.041	2.18 / 19.26	-	8.8	1.60 / 75
	P17	7.3 / 0.043	2.20 / 19.44	113 / 0.59	9.2	1.87 / 81

Chemical structures of polymers P2, P3, P7, P10, P13, P16, P17, P11, P12, and P14 are shown. The structures illustrate the repeating units and the terminal groups (X) of the polymers. The polymers are categorized by their side chain functional groups: azide (P2), tert-butyl ester (P3, P7, P10, P13, P16, P17), and hydrogen (P11, P12, P14).

**P2**

**P3, P7 (R = tBu)**  
**P11, P12, P14 (R = H)**

**P10, P13, P16 (R = tBu)**  
**P17 (R = H)**

Da die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Hauptblocks für alle Polymere (P2-P17) identisch waren, werden diese nur einmal beschrieben und alle zusätzlichen Signale, sofern vorhanden, extra aufgeführt. Die dazugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren befinden sich in Anhang A2.

**P17:** + 0.13 (br, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 11.90 (COOH).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ[ppm]= 22 (**CH**<sub>3</sub>); 33-38 (**CH**<sub>2</sub>-**CH**); 40-40.5 (**N-CH**, überlagert); 40.5-43.5 (**CH**<sub>2</sub>-**CH**); 173.3 (**N-C=O**).

**GPC/DSC-Daten**

Für die Ermittlung der absoluten Molmassen der Polymere P2, P3 und P7 aus den GPC-Daten, wurde ein reproduzierbarer Korrekturfaktor von 0.51 verwendet (siehe Anhang A3). Die zugehörigen Elugramme bzw. DSC- und TGA-Kurven befinden sich in Anhang A3-A4.

**Tabelle 6.:** Molekulargewichte ( $M$ ), Polydispersitäten ( $PDI=M_w/M_n$ ) und Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) der synthetisierten poly(*N*-isopropylacrylamide), geordnet nach Funktionalität.

Nr.	$\alpha$	$\omega$	$M_{N,th}$ (g/mol)	$M_{N,GPC}$ (g/mol)	$PDI_{GPC}$	$T_g$ (°C)
P2	N3	-	35 000 <sup>a</sup>	68 600	1.26	140
P3	tBuO	-	36 400 <sup>a</sup>	71 400	1.21	139
P7	tBuO	-	42 300 <sup>a</sup>	82 900	1.20	-
P10	tBuO	C≡C-TMS (3) <sup>e</sup>	48 300 <sup>b</sup>	107 000	1.32	143
P13	tBuO	C≡C-TMS (1) <sup>e</sup>	49 400 <sup>b</sup>	114 000	1.28	-
P16	tBuO	C≡C-TMS (1) <sup>e</sup>	51 300 <sup>c</sup>	117 000	1.30	-
P11	COOH	-	37 300 <sup>d</sup>	75 000	1.24	-
P12	COOH	-	44 500 <sup>d</sup>	86 000	1.28	-
P14	COOH	-	48 900 <sup>d</sup>	97 700	1.28	140
P17	COOH	C≡C-TMS (5) <sup>e</sup>	47 100 <sup>c</sup>	106 500	1.41	145

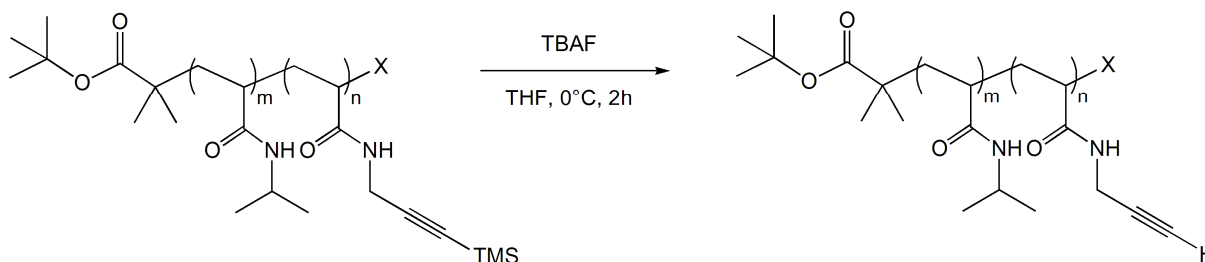
Bestimmt durch: <sup>a</sup>GPC-Korrekturfaktor (0.51), <sup>b</sup>Umsatz mittels GC-MS, <sup>c</sup>Umsatz mittels NMR, <sup>d</sup>Endgruppenanalyse mittels NMR; <sup>e</sup>Anzahl der ermittelten Dreifachbindungen (NMR)

**FT-IR-Daten**

Anhand des FT-IR-Spektrums von P7 wurde eine ausführliche Zuordnung der Banden durchgeführt. Für alle anderen aufgeführten Polymere sind zusätzliche Banden oder Unterschiede in den gemessenen Wellenzahlen, sofern vorhanden, extra angegeben. Die entsprechenden Spektren befinden sich in Anhang A5.

- P7:** 3437( $\nu$ , NH); 3312 ( $\nu$ , NH); 3071 (Amid B); 2972 ( $\nu_{as}$ , CH<sub>3</sub>); 2934 ( $\nu_{as}$ , CH<sub>2</sub>); 2876 ( $\nu_s$ , CH<sub>2</sub>); 1660 (Amid I); 1540 (Amid II); 1459 ( $\delta_{as}$ , CH<sub>2</sub>); 1387 ( $\delta_s$ , CH<sub>3</sub>); 1367 ( $\delta_s$ , CH<sub>2</sub>); 1260 (Amid III); 1174 ( $\rho$ , CH<sub>3</sub>); 1131 ( $\rho$ , CH<sub>3</sub>).
- P2:** + 2099 ( $\nu$ , N<sub>3</sub>); 1653 (Amid I).
- P10:** + 2180 ( $\nu$ , C≡C); 1647 (Amid I).
- P14:** 1655 (Amid I).
- P17:** + 2180 ( $\nu$ , C≡C); 1658 (Amid I).

### 5.3.3 Abspaltung der TMS-Schutzgruppe



Es wurden 502 mg bifunktionalisiertes PNiPAAm (P10) in 21 ml THF gelöst und unter Argon auf 0 °C abgekühlt. Nach tropfenweiser Zugabe von 0.1 ml 0.1 M TBAF in THF wurde für weitere 2 h gerührt. Zur Aufreinigung wurde das Polymer dreimal in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei 0 °C ausgefällt, filtriert und im Anschluss bei 50 °C im Vakuum für 1 h getrocknet.

Ausbeute: 0,39 g (78 %).

$^1\text{H}$ -NMR (500MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 1.05$  (br,  $\text{CH}_3$ ); 1.44-1.57 (br,  $\text{CH}_2$ ); 1.97 (br, C- $\text{CH}$ ); 3.04 (br,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 3.85 (br, N- $\text{CH}$ ); 7.14 (br,  $\text{NH}$ ).

## 5.4 Darstellung von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln

Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten und verwendeten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel wurden als Dispersion im jeweiligen Lösungsmittel unter Argon bei 5 bis -20 °C gelagert. Die eingesetzten Massen wurden, sofern nicht anders angegeben, direkt vor der spezifischen Funktionalisierung, durch Fällung mit Aceton/ $\text{EtOH}$  (3:4, v/v) und Trocknung im Vakuum bestimmt. Zum Sammeln der Partikel (im dispergierten/gefällten Zustand) und zur Vermeidung eines Aerosols (im getrockneten Zustand) wurde stets ein Permanentmagnet (NdFeB, N48) eingesetzt, mit dem die Nanopartikel im verwendeten Gefäß fixiert werden konnten.

### 5.4.1 Synthese von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln

Gemäß [249,256] wurden 710 mg (2 mmol) Eisen(III)acetylacetonat, 2.87 g (10 mmol) 1,2-Hexadecandiol, 1.9 g (6 mmol) Ölsäure und 2.3 g (6 mmol) Oleylamin in 10-20 ml Dibenzylether ( $\text{V}_{\text{LM}}$ ) gelöst und unter einem Stickstoffstrom auf 110 °C erwärmt. Nach 30 min wurde die dunkle Reaktionslösung mit 5 °C/min auf 200 °C erhitzt und für weitere 2 h unter einem Stickstoffstrom gerührt. Anschließend wurde die Apparatur geschlossen und unter Stickstoff auf ca. 300 °C erhitzt und für weitere 40 min refluxiert.



Nach Abkühlen auf RT, wurden die Nanopartikel mit 40 ml EtOH gefällt und bei 6000 u/min für 10 min zentrifugiert. Der schwarze Rückstand wurde in 60-70 ml *n*-Hexan, unter Zugabe von 0.05 ml Ölsäure und 0.05 ml Oleylamin, dispergiert und erneut zentrifugiert. Nach anschließender Fällung der Nanopartikel mit 75 ml EtOH, wurde noch einmal zentrifugiert und der Rückstand in 50 ml *n*-Hexan dispergiert und bei -20 °C aufbewahrt.

Ausbeute: 180-220 mg (39-47 %).

IR (cm<sup>-1</sup>): 2965 ( $\nu_{as}$ , CH<sub>3</sub>); 2922 ( $\nu_{as}$ , CH<sub>2</sub>); 2852 ( $\nu_s$ , CH<sub>2</sub>); 1640 ( $\nu_s$ , COO<sup>-</sup>); 1536 ( $\nu_{as}$ , COO<sup>-</sup>).

**Tabelle 6.4** Weitere analytische Daten (Durchmesser, Ligandenmenge und magnetisches Moment) der hergestellten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP. Zugehörige Aufnahmen/Spektren befinden sich in Anhang A6-A7.

Nr.	V <sub>LM</sub> (ml)	d <sub>TEM</sub> (nm)	d <sub>DLS</sub> (nm)	Ligand (Gew.-%, Anzahl)	Magn. Moment (emu/g)
NP1	20	6.7 ± 1.4	10.2 ± 2.4	15.9 (338)	54
NP2	20	6.7 ± 1.0	11.2 ± 3.8	19.1 (422)	-
NP3	20	7.0 ± 1.3	11.2 ± 3.8	20.4 (522)	-
NP4	20	7.0 ± 1.2	10.1 ± 3.5	20.8 (535)	62
NP5	15	7.6 ± 1.2	10.8 ± 3.4	18.9 (608)	-
NP6	10	17.7 ± 1.5	21.4 ± 5.7	8.5 (3060)	76

#### 5.4.2 Funktionalisierung mit Polyacrylsäure

Die Funktionalisierung der Oberfläche der hergestellten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP (5.4.1) mit Carboxygruppen erfolgte nach einem modifizierten Protokoll.<sup>261</sup> Es wurden 250 mg PAA in 8 ml DEG gelöst und unter einem Argonstrom auf 110 °C erhitzt. Nach 30 min wurden unter Argon 25 mg OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (NP3-NP5) in 1.2 ml trockenem Toluol hinzugegeben und bei 225 °C für 1 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurden die Partikel durch Zugabe von 12 ml Aceton/Et<sub>2</sub>O (3:8, v/v) gefällt, anschließend in 2 ml MeOH dispergiert und erneut mit 3 ml Aceton/Et<sub>2</sub>O gefällt. Nach einer weiteren Fällung wurden die Nanopartikel mit MeOH gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet und in 4 ml Wasser, durch Zugabe von 20 µl 0.16 M NaOH, dispergiert.

IR (cm<sup>-1</sup>): 2936 ( $\nu_{as}$ , CH<sub>2</sub>); 2870 ( $\nu_s$ , CH<sub>2</sub>); 1730 ( $\nu_s$ , COOH); 1572 ( $\nu_s$ , COO<sup>-</sup>); 1449 (COO<sup>-</sup>); 1402 (COO<sup>-</sup>).

DLS:	$14.1 \pm 5.3 \text{ nm}$ (NP2); $17.2 \pm 7.3 \text{ nm}$ (NP3).
$\zeta$ -Potential:	IEP = 3.8 (NP4).
TGA:	20.6 Gew.-% (103 PAA-Ketten/NP) (NP4).

### 5.4.3 Funktionalisierung mit Azidgruppen

Es wurden 12 mg PAA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (NP3-5) in 9 ml Wasser dispergiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 46.1 mg (46 mmol) 3-Azido-1-propanamin in 1 ml Wasser, gefolgt von 92 mg (47 mmol) EDC·HCl und 55.8 mg NHS (48 mmol) hinzugegeben und für 17 h bei RT gerührt. Durch Zugabe von 0.4 ml 1 M HCl wurden die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP gefällt, anschließend achtmal mit 3 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Zum Schluss wurden die Nanopartikel in 2 ml Wasser, durch Zugabe von 75  $\mu\text{l}$  0.16 M NaOH, dispergiert.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):	2951 ( $\nu_{as}$ , $\text{CH}_3$ ); 2922 ( $\nu_{as}$ , $\text{CH}_2$ ); 2868 ( $\nu_s$ , $\text{CH}_2$ ); 2098 ( $\nu_s$ $\text{N}_3$ ); 1730 ( $\nu_s$ $\text{COOH}$ ); 1653 (Amid I); 1576 ( $\nu_s$ , $\text{COO}^-$ ).
--------------------------	---

## 6. Präparation & Modifizierung von Polymerbürsten

Für die Präparation und Analyse von Polymerbürsten auf Oberflächen wurden einseitig polierte, p-dotierte, Siliziumwafer (Orientierung 100) der Firma Si-Mat (Kaufering, Deutschland) mit einer nativen Oxidschicht von ca. 1.6 nm als Modellsubstrate verwendet. Ferner wurden für die UV/VIS- und Fluoreszenzexperimente Quarzglasräger (75 mm x 25 mm) der Firma TGS (Wiesbaden, Deutschland) genutzt und die nachfolgenden Präparationsschritte in analoger Weise angewandt.

Zur Fixierung der Substrate in den jeweiligen Prozessen, wurden aus Teflon gefertigte Probenhalter verwendet.

### 6.1 Anbindung von funktionalisiertem PNiPAAm auf Oberflächen

Zur **Reinigung und Aktivierung der Oberflächen** wurden die Substrate mit EtOH in einem Ultraschallbad für 15 min behandelt und mit einem Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wurden diese in  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1:1:6, v/v/v) bei 70 °C für 20 min gerührt, danach in einem Wasserbad bei 20 °C für 7 Minuten entspannt und zum Schluss mit einem Stickstoffstrom gründlich getrocknet. Unmittelbar danach wurde ein dünner PGMA-Film (2-2.5 nm), der als Haftvermittler und Ankerschicht für die Polymerbürsten fungiert, aus einer 0.3 mg/ml Lösung in  $\text{CHCl}_3$  mit 2000 u/min für 10 s aufgeschleudert (Spin 150, SPS Coating, Niederlande). Zur kovalenten Anbindung der PGMA-Schicht (Epoxygruppen) an die aktivierten Oberflächen (Silanolgruppen), wurden die Substrate in einem Vakuumofen (VT6025, Heraeus, Deutschland) bei 100 °C und ca. 5 mbar für 20 min getempert.

Für die **Präparation der Polymerbürsten** wurde eine 9 mg/ml Lösung des jeweiligen, funktionalisierten Polymers oder Polymergemischs in THF durch eine PTFE Membran (0.2  $\mu\text{m}$  Porengröße) gefiltert und mit 3000 u/min für 25 s auf die PGMA-modifizierten Oberflächen aufgeschleudert. Danach wurden die Substrate in einem Vakuumofen bei 150 °C und ca. 5 mbar für 5 min bis 16 h getempert, um unterschiedliche Pfropfungsdichten zu erhalten. Nicht angebundenes Polymer wurde, nach mehrmaligem Tauchen in ein Wasserbad, durch Extraktion in „frischem“ Wasser über Nacht entfernt. Zum Schluss wurden die Substrate mehrmals in ein Ethanolbad getaucht und mit einem Stickstoffstrom gründlich getrocknet.

## 6.2 Modifizierung Alkin-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten

### 6.2.1 Anbindung von Azid-funktionalisierten $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln und Rhodamin B

Alkin-funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten mit Pfropfungsdichten zwischen 0.07  $\text{nm}^{-2}$  und 0.20  $\text{nm}^{-2}$  wurden in 28 ml 0.1 M Phosphatpuffer (pH 6.6) platziert und bei RT gerührt. Danach wurden entweder 60  $\mu\text{l}$  (3.5 mg/ml)  $\text{N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  oder 0.4 ml (9 mM)  $\text{N}_3\text{-RhB}$  in  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  (1:1, v/v) hinzugegeben, gefolgt von 1 ml (7.5 mM)  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{TMEDA}$  (1:10) in  $\text{H}_2\text{O}$ . Zum Starten der Reaktion wurde 1 ml (0.12 M) L-Asc in  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  (1:1, v/v) hinzugegeben und bei RT im Dunkeln für 10 min bis 17 h gerührt. Anschließend wurden die Proben gründlich mit Wasser gespült und für 30 min in 50 mM EDTA gerührt. Nach erneutem, mehrmaligem Spülen mit Wasser und Ethanol wurden die Substrate mit einem Stickstoffstrom gründlich getrocknet.

### 6.2.2 Anbindung von Azid-funktionalisiertem PNiPAAm

Zur Anbindung wurde eine 9 mg/ml Lösung von  $\text{N}_3\text{-PNiPAAm}$  (P2) in THF durch eine PTFE Membran (0.2  $\mu\text{m}$  Porengröße) gefiltert und mit 3000 u/min für 25 s auf Alkin-funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten mit Pfropfungsdichten  $\sigma > 0.17 \text{ nm}^{-2}$  aufgeschleudert. Anschließend wurden die Substrate in einem Vakuumofen bei 150 °C und ca. 5 mbar für 30 min bis 14 h getempert. Nicht angebundenes Polymer wurde, nach mehrmaligem Tauchen in ein Wasserbad, durch Extraktion in „frischem“ Wasser über Nacht entfernt. Anschließend wurden die Substrate mehrmals in ein Ethanolbad getaucht und mit einem Stickstoffstrom gründlich getrocknet.

### 6.3 Präparation von Polymer-Nanopartikel-Kompositfilmen

Zur Herstellung der PNiPAAm-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-Kompositfilme wurden 0.1 ml (0.03-2.25 mg/ml) einer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (OS/OA) Dispersion zu 0.26 ml (8.75 mg/ml) einer PNiPAAm-Lösung in THF gegeben, kurz geschüttelt und die resultierende Kompositlösung unmittelbar mit 3000 u/min für 25 s auf die PGMA-modifizierten Oberflächen aufgeschleudert. Anschließend wurden die Substrate in einem Vakuumofen bei 150 °C und ca. 5 mbar für 4 h getempert. Nicht angebundene Polymerketten und Nanopartikel wurden, nach mehrmaligem Tauchen in THF, durch Extraktion in „frischem“ THF über Nacht entfernt. Zum Schluss wurden die Substrate mit CHCl<sub>3</sub> gespült und mit einem Stickstoffstrom gründlich getrocknet.



## 7. Ellipsometriemessung und -modellierung

### 7.1 Ablauf von *in situ*-Messungen

Für die *in situ*-Messungen, mittels spektroskopischer Ellipsometrie wurde eine speziell angefertigte 70° Küvette (TSL Spectrosil) der Firma Hellma (Müllheim, Germany) verwendet. Zu Beginn wurde die Probe im trockenen Zustand (ohne Küvette) gemessen und anschließend in der Messzelle mittig platziert. Die Fixierung des Substrats erfolgte durch einen im Institut angefertigten Teflonstempel mit Einlässen für die Zugabe von Wasser und Platzierung eines Temperaturelements. Anschließend wurde die Zelle senkrecht zum Strahlengang justiert und die Ausrichtung überprüft, indem die Probe erneut im trockenen Zustand (mit Küvette) gemessen wurde.

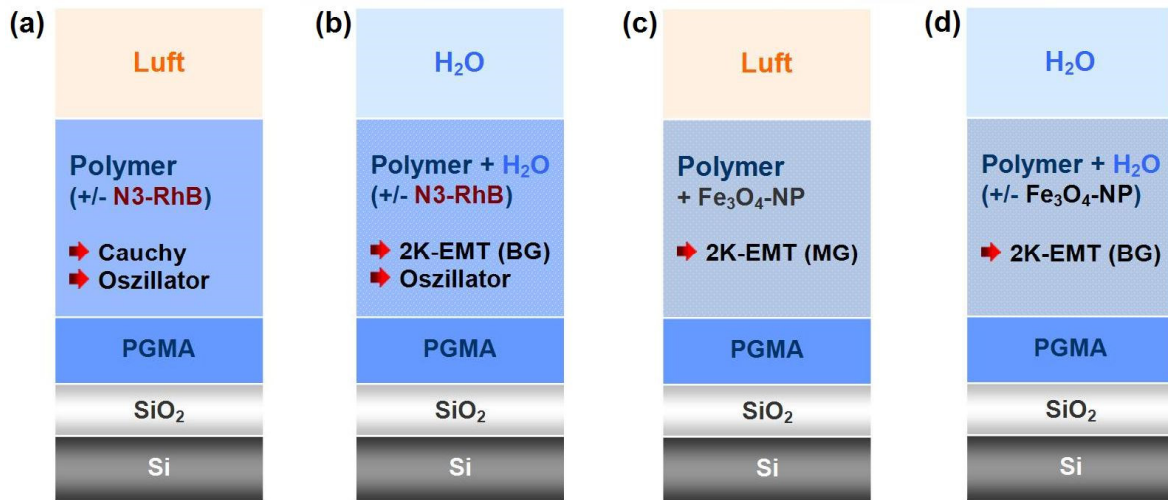
Um unerwünschte Brechungseffekte durch die Glasfenster zu eliminieren, wurde zuvor eine  $\Delta$ -Offset-Korrektur mit einem SiO<sub>2</sub>-Kalibrierwafer ( $d_{\text{SiO}_2}$ =25 nm) der Firma J.A. Woollam (Lincoln, USA) durchgeführt und bei der Modellierung der experimentellen Daten (mit Küvette) berücksichtigt. Zum Schluss wurde die Messzelle mit Wasser befüllt und das Experiment gestartet.

Durch das für die *in situ*-Messungen verwendete Wasser wurde zuvor für 30 min Stickstoff geleitet, um die Bildung von Gasbläschen bei den Temperaturexperimenten zu vermeiden. Zur Messung des temperaturabhängigen Quellverhaltens der Polymerbürsten wurde ein im Institut angefertigter, regelbarer Heiztisch mit TestPoint-Software verwendet. Es wurden zwei Heiz-/Kühlzyklen zwischen 15 °C und 40 °C mit einer Rate von 0.2 °C/min durchgeführt. Die Messung der Temperatur erfolgte auf der Oberfläche der Substrate.

## 7.2 Optische Modelle für trocken und *in situ*-gemessene Polymerfilme

### 7.2.1 Box-Modell und Effektiv-Medium-Theorien (EMT)

Die **Bestimmung der Schichtdicken und optischen Eigenschaften** der Polymer- und NP-Kompositfilme aus den gemessenen Psi- und Delta-Werten, erfolgte mit Hilfe verschiedener, schichtweise aufgebauter Box-Modelle (Abb. 7.1), wobei die Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten als ideal angenommen wurden.



**Abbildung 7.1:** Verwendete Box- bzw. EMT-Modelle zu Bestimmung der Schichtdicken und optischen Eigenschaften von: (a) Polymerbürsten mit/ohne N3-RhB im trockenen Zustand und (b) *in situ* (Wasser), (c) Polymer-NP-Hybridfilme im trockenen Zustand und (d) *in situ* (Wasser). Für die EMT-Ansätze wurden jeweils zwei Komponenten (2K) nach Maxwell-Garnett (MG) oder Bruggemann (BG) verwendet.

Für das Siliziumsubstrat und die SiO<sub>2</sub>-Schicht konnten die tabellierten Daten ( $n$  und  $k$ ) aus der CompleteEASE Materialbibliothek verwendet werden. Der Brechungsindex von PGMA wurde auf  $n_{\text{PGMA}}=1.525$  festgesetzt.<sup>327</sup> Für aufgeschleuderte Polymerfilme und präparierte Polymerbürsten mit Schichtdicken größer 10 nm, wurde der Brechungsindex mit einer *Cauchy*-Dispersion angepasst:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (7.1)$$

Für Schichtdicken kleiner 10 nm kann der Brechungsindex nicht mehr unabhängig bestimmt werden. In diesem Fall wurden die Cauchy-Parameter (A und B) für aufgeschleuderte Schichten ( $d \sim 50$  nm) der jeweiligen Polymere ermittelt (Tab. 7.1) und bei der Bestimmung der Schichtdicken konstant gehalten. Die in Tab. 7.1 angegebenen Polymere bzw. Polymerfilme sind im sichtbaren Spektralbereich nichtabsorbierend, d.h.  $k(\lambda)=0$ .



**Tabelle 7.1** Schichtdicken ( $d$ ), Brechungsindizes ( $n_{632,8}$ ), Cauchy-Parameter (A,B) und mittlerer quadratischer Fehler (MSE) der synthetisierten PNiPAAm-Polymere bzw. Polymerfilme.

Nr.	$d$ (nm)	$n_{632,8}$	A	B	MSE
P2	$66.78 \pm 0.01$	1.496	$1.485 \pm 0.001$	$0.00437 \pm 0.00006$	1.428
P3	$70.57 \pm 0.03$	1.495	$1.479 \pm 0.001$	$0.00629 \pm 0.00017$	3.793
P7	$62.39 \pm 0.01$	1.498	$1.487 \pm 0.001$	$0.00432 \pm 0.00005$	0.970
P10	$55.72 \pm 0.01$	1.498	$1.486 \pm 0.001$	$0.00466 \pm 0.00007$	0.828
P16	$62.36 \pm 0.01$	1.502	$1.492 \pm 0.001$	$0.00401 \pm 0.00007$	1.109
P11	$77.19 \pm 0.04$	1.500	$1.488 \pm 0.001$	$0.00494 \pm 0.00019$	5.731
P12	$53.41 \pm 0.02$	1.492	$1.480 \pm 0.001$	$0.00462 \pm 0.00008$	0.885
P14	$46.24 \pm 0.01$	1.501	$1.489 \pm 0.001$	$0.00463 \pm 0.00008$	0.770
P17	$56.72 \pm 0.01$	1.495	$1.482 \pm 0.001$	$0.00505 \pm 0.00006$	0.720

**Effektiv-Medium-Theorien (EMT)**

Zur Bestimmung der Schichtdicken, Zusammensetzungen und optischen Eigenschaften der Polymer-NP-Kompositsysteme, sowie des Wasseranteils in den gequollenen bzw. kollabierten Polymerbürsten, wurde ein Effektiv-Medium-Modell verwendet. Nach dieser Theorie kann die effektive dielektrische Funktion ( $\hat{\epsilon}$ ) eines heterogenen Systems durch die dielektrischen Funktionen der einzelnen Komponenten ( $\hat{\epsilon}_i$ ) in einer Matrix ( $\hat{\epsilon}_M$ ) in allgemeiner Form,<sup>328</sup> wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\hat{\epsilon} - \hat{\epsilon}_M}{\hat{\epsilon}_M + D(\hat{\epsilon} - \hat{\epsilon}_M)} = \sum_{i=1}^n f_i \frac{\hat{\epsilon}_i - \hat{\epsilon}_M}{\hat{\epsilon}_M + D(\hat{\epsilon}_i - \hat{\epsilon}_M)} \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^n f_i = 1 \quad (7.2)$$

Für die Gültigkeit dieser elektrostatischen Näherung müssen die separaten Bereiche (Domänen) oder Komponenten (z.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP) klein sein gegenüber der Wellenlänge der einfallenden Strahlung, aber groß genug, um ihre eigene dielektrische Identität zu behalten. Dabei hängt die effektive dielektrische Funktion sowohl vom Volumenfüllfaktor ( $f_i$ ) einer Komponente, als auch von deren Geometrie ab. Diese wird durch den Depolarisationsfaktor ( $D$ ) beschrieben, der für sphärische Komponenten (z.B. Nanopartikel) 1/3 beträgt. Je nach Art der Matrix und des darin eingebetteten Materials, kann zwischen verschiedenen EMT-Ansätzen (Tab. 7.2) gewählt werden. Dabei sind der Ansatz nach Maxwell-Garnett (MG) für isolierte Partikel in einer Matrix und das in sich konsistente Bruggemann-Modell (BG) für eine

Aggregatstruktur,<sup>329</sup> bei dessen Anwendung nicht zwischen Partikeln und Matrix unterschieden werden muss, die gebräuchlichsten.

**Tabelle 7.2** EMT-2-Komponentenmodelle mit Annahmen und abgeleiteten Formeln (für  $D=1/3$ ).

EMT-Modell	Annahme	Formel
Lorentz-Lorentz	$\hat{\epsilon}_M = 1$	$\frac{\hat{\epsilon} - 1}{\hat{\epsilon} + 2} = f_A \frac{\hat{\epsilon}_A - 1}{\hat{\epsilon}_A + 2} + f_B \frac{\hat{\epsilon}_B - 1}{\hat{\epsilon}_B + 2} \quad (8.3)$
Maxwell-Garnett	$\hat{\epsilon}_1 = \hat{\epsilon}_A ;$ $\hat{\epsilon}_2 = \hat{\epsilon}_B = \hat{\epsilon}_M$	$\frac{\hat{\epsilon} - \hat{\epsilon}_A}{\hat{\epsilon} + 2\hat{\epsilon}_A} = f_B \frac{\hat{\epsilon}_B - \hat{\epsilon}_A}{\hat{\epsilon}_B + 2\hat{\epsilon}_A} \quad (8.4)$
Bruggemann	$\hat{\epsilon}_M = \hat{\epsilon}$	$0 = f_A \frac{\hat{\epsilon}_A - \hat{\epsilon}}{\hat{\epsilon}_A + 2\hat{\epsilon}} + f_B \frac{\hat{\epsilon}_B - \hat{\epsilon}}{\hat{\epsilon}_B + 2\hat{\epsilon}} \quad (8.5)$

Die Anwendung bzw. Verarbeitung der EMT-Modelle erfolgte computergestützt innerhalb der verwendeten Ellipsometriesoftware. Dabei wurde der MG-Ansatz für die PNiPAAm-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Kompositsysteme und das BG-Modell für die gequollenen bzw. kollabierten Polymerbürsten verwendet. Es wurden die Schichtdicke und der Volumenanteil der jeweiligen Komponente als Fit-Parameter ausgewählt und die resultierenden optischen Konstanten aus dem Modell extrahiert.

### 7.2.2 Oszillatormodell

Um die optischen Eigenschaften der N3-RhB-funktionalisierten, im sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Polymerbürsten bestimmen zu können, wurde ein Oszillatormodell verwendet. Mit diesem Modell ist es möglich Interbandübergänge in einem Material zu beschreiben und so die komplexe dielektrische Funktion ( $\epsilon$ ) des Systems zu bestimmen.

Zur Beschreibung der Elektronübergänge in N3-RhB wurden zwei sog. Gaussoszillatoren<sup>330</sup> verwendet, die durch ihr Lage ( $E_n$ ), Amplitude ( $A_n$ ) und Halbwertsbreite ( $B_r$ ) parametrisiert sind (Abb. 7.2). Die resultierende komplexe dielektrische Funktion setzt sich dann, wie folgt aus dem Imaginär- ( $\epsilon_2$ ) und Realteil ( $\epsilon_1$ ) zusammen:

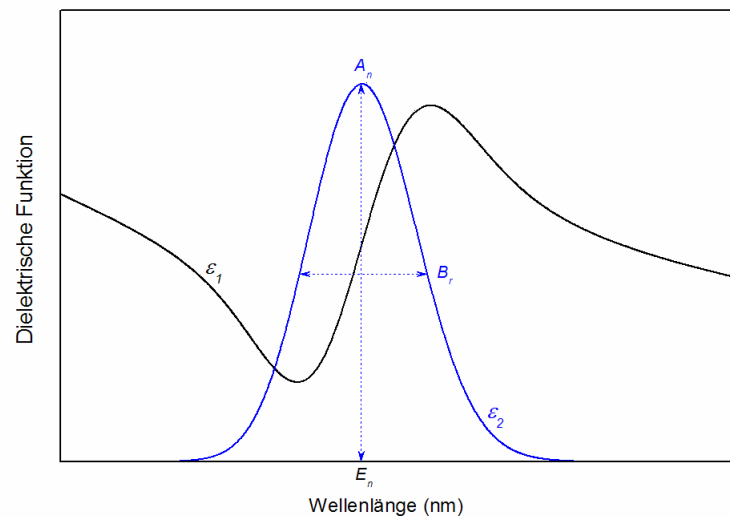
$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (7.3)$$

$$\epsilon_2(E) = A_n \left( e^{-\left(\frac{E-E_n}{\sigma}\right)^2} - e^{-\left(\frac{E+E_n}{\sigma}\right)^2} \right) \quad (7.4)$$

$$\sigma = \frac{B_r}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (7.5)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d(\xi) \quad (7.6)$$

Die Anwendung des Oszillatormodells auf die experimentellen Psi- und Delta-Werte, erfolgte in analoger Weise computergestützt innerhalb der verwendeten Ellipsometriesoftware, wobei  $\varepsilon_1$  durch eine Kramers-Kronig-Transformation von  $\varepsilon_2$  erhalten wurde. Nachdem die Schichtdicke als letzter Fit-Parameter hinzugefügt und auf die gemessenen  $\Psi, \Delta$ -Werte angewandt wurde, konnten die resultierenden optischen Konstanten ( $n, k$ ) aus dem Modell extrahiert werden.



**Abbildung 7.2** Exemplarischer Verlauf des Imaginär- ( $\varepsilon_2$ ) und Realteils ( $\varepsilon_1$ ) der komplexen dielektrischen Funktion  $\varepsilon$  in Abhängigkeit der Wellenlänge, basierend auf einem Gauss-Oszillatormodell.



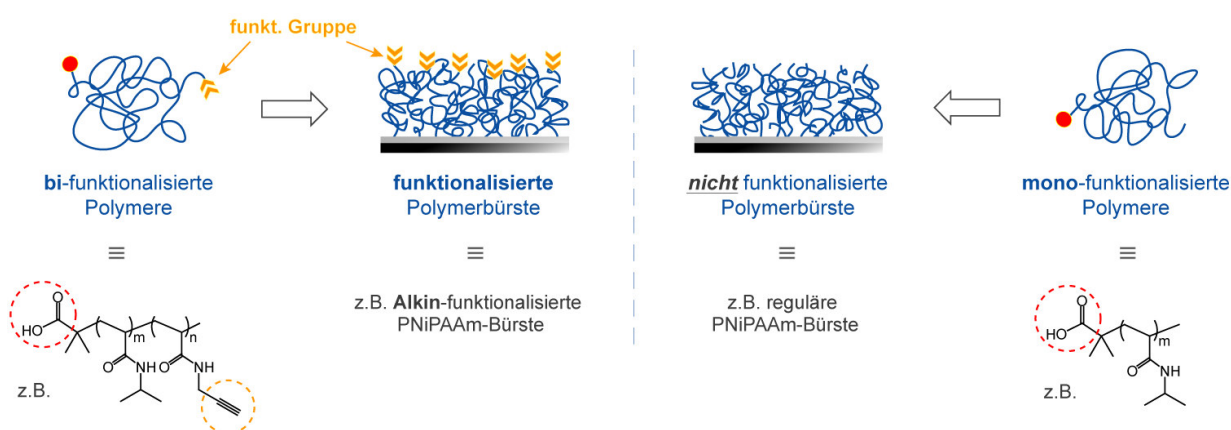
## **Kapitel III**

### **Ergebnisse und Diskussion**

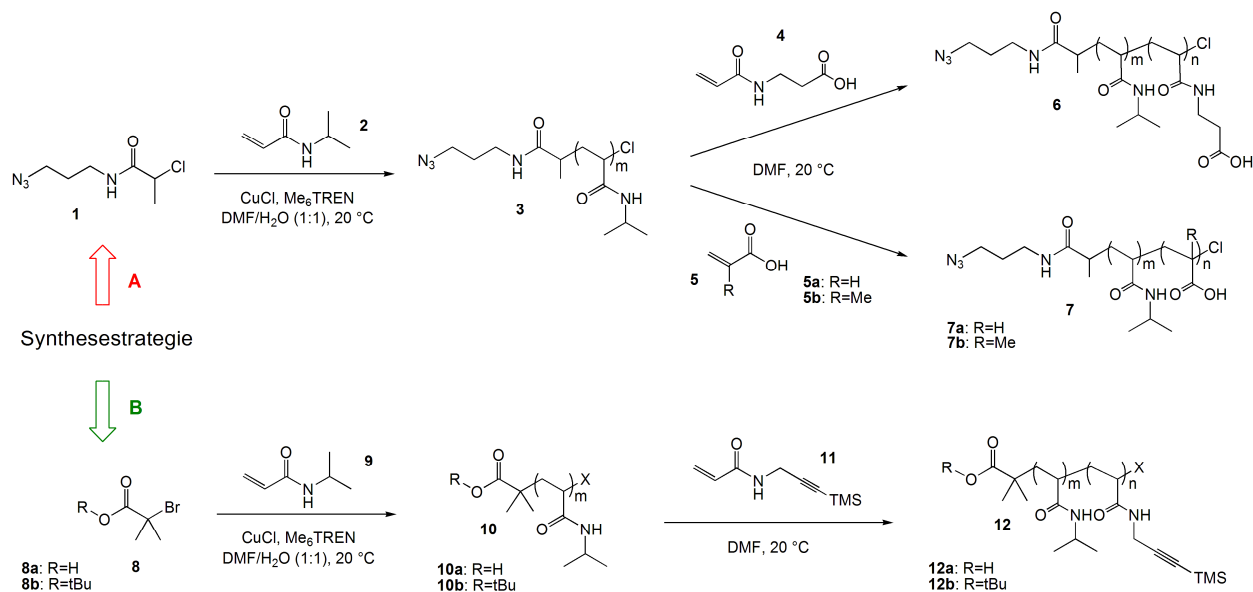


## 8. Funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten

Für die Herstellung von schaltbaren (responsiven) Oberflächen, ist die kovalente Anbindung von bi- oder mono-funktionalisierten Polymeren (Abb. 8.1) an ein Substrat ein entscheidender Präparationsschritt. Dabei werden typischerweise Carboxy- (COOH)<sup>26</sup> oder Amino-endfunktionalisierte<sup>112</sup> Polymere verwendet, die über eine S<sub>N</sub>2-Reaktion mit den Epoxygruppen der PGMA-Schicht reagieren (Kapitel 2.1). Die in dieser Arbeit hergestellten bi-funktionalisierten PNiPAAm-Polymere wurden so konzipiert, dass ein Kettenende selektiv und ausschließlich mit der PGMA-modifizierte Oberfläche reagiert, während das verbleibende, reaktive Ende der entstandenen funktionalisierten Polymerbürste (Abb. 8.1, links) frei zugänglich für polymeranaloge Umsetzungen via Alkin-Azid-Cycloadditionen (*Click-Chemie*) ist. Zu diesem Zweck wurden zwei mögliche Synthesestrategien (Abb. 8.2) verfolgt, ausgehend von den ATRP-Initiatoren **1** und **8** mit Azid- bzw. freier oder *tert*-Butyl-geschützter Carboxy-funktionalität.



**Abbildung 8.1** Schematische Darstellung von **funktionalisierten** und **nicht** funktionalisierten Polymerbürsten ausgehend von **bi-** bzw. **mono-**funktionalisierten Polymeren via *grafting to*-Methode.



**Abbildung 8.2** Verwendete Synthesestrategien (A, B) zum Aufbau von bi-funktionalisiertem PNiPAAm.

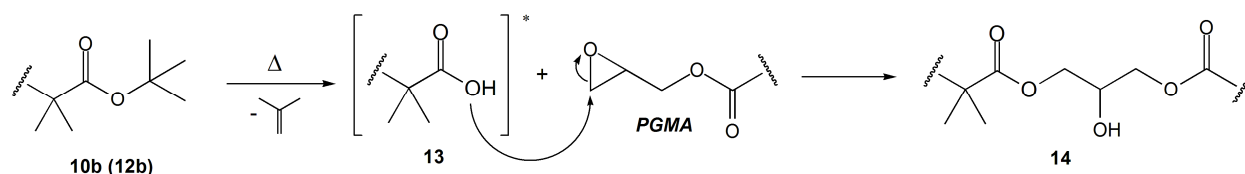
In beiden Fällen erfolgte die ATRP mit NiPAAm unter analogen Reaktionsbedingungen und lieferte die monofunktionalisierten Polymere **3**, **10a** und **10b**. Der zeitliche Verlauf der ATRP wurde mittels HSGC-MS untersucht (Anhang A8) und zeigte eine Kinetik nach Fischer,<sup>376</sup> wobei nach ca. 90 min ein maximaler Umsatz erreicht wurde. An diesem Punkt erfolgte die sequentielle Zugabe des Monomers **4(5)** bzw. **11**, um die zweite funktionelle Gruppe selektiv an das Kettenende des Hauptblocks in **3** bzw. **10** einzuführen. Nach Aufarbeitung der mono- und bi-funktionalisierten PNiPAAm-Polymere, wurden erste Versuche zur Präparation von Polymerbürsten durchgeführt. Dabei erwies sich die Kombination aus *tert*-Butyl-geschützter Carboxygruppe ( $\text{COO}t\text{Bu}$ ) und TMS-geschützter Alkyngruppe (**12b**) als optimales Polymerbürstensystem. Die Kombination aus  $\text{N}_3$ - und  $\text{COOH}$ -funktionalisiertem Polymer (**6** und **7**) eignete sich jedoch nicht für die Präparation der gewünschten, bifunktionalisierten PNiPAAm-Bürsten, da in Kontrollexperimenten mit  $\text{N}_3$ -, sowie  $\text{COO}t\text{Bu}$ -monofunktionalisiertem Polymer (**3** und **10b**) eine *grafting-to*-Aktivität mit PGMA-modifizierten Oberflächen festgestellt werden konnte.

## 8.1 Einfluss der Funktionalisierung auf das *grafting to*-Verhalten

### 8.1.1 Mechanismus der Anbindung an die PGMA-Schicht

Im Falle der Polymere **10b** und **12b** kann von einer thermisch induzierten Spaltung des *tert*-Butyl-Esters<sup>331-333</sup> (Abb. 8.3) ausgegangen werden, die zu der freien Carboxyspezies **13** führt, die wiederum im zweiten Schritt mit den Epoxygruppen in PGMA, unter Ausbildung einer



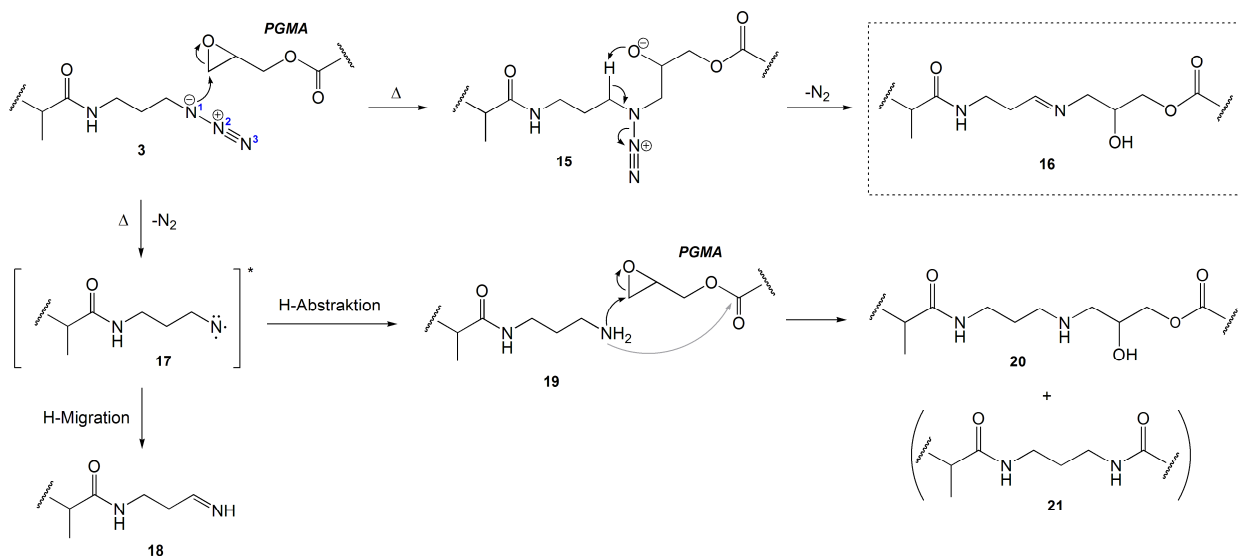


**Abbildung 8.3** Möglicher Anbindungsmechanismus von PNiPAAm mit endständiger *tert*-Butyl-geschützter Carboxyunktionalität an eine PGMA-modifizierte Oberfläche während des *grafting to*-Prozesses.

Esterbindung (14), reagiert. Weitere Erläuterungen zu dieser Reaktion erfolgen in Abschnitt 8.1.2.

Für die Reaktion der Azidgruppe des Polymers **3** (Abb. 8.2) mit PGMA, konnten in der derzeitigen Literatur keine vergleichbaren Beobachtungen gefunden werden. Jedoch ist von organischen Aziden bekannt, dass sie sowohl mit Elektrophilen, als auch Nukleophilen reagieren können, wobei ein nukleophiler Angriff über das Stickstoffatom N1 (Abb. 8.4) im Azid erfolgt.<sup>334</sup> Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ist es denkbar, dass ein nukleophiler Angriff von **3** auf die Epoxygruppen im PGMA, im Sinne einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, erfolgt und unter Ringöffnung zu dem Intermediat **15** führt. Anschließend kommt es zur Abspaltung von molekularem Stickstoff, gefolgt von der Ausbildung eines sekundären Aldimins in **16** und letztlich zur kovalenten Anbindung des Azid-funktionalisierten PNiPAAm (N3-PNiPAAm) an PGMA. Da keine detaillierten, mechanistischen Studien durchgeführt wurden, ist dieser vorgeschlagene Mechanismus als ein möglicher Erklärungsansatz zu verstehen und bedarf weiterer Untersuchungen.

Darüber hinaus können organische Azide mit Hilfe thermo- oder photolytischer Prozesse, unter Freisetzung von molekularem Stickstoff, zu Nitrenen reagieren.<sup>335</sup> Diese Verbindungen können, je nach organischem Rest und Zustand (singulett oder triplett), unterschiedliche Reaktionen eingehen.<sup>334</sup> Von Alkylaziden ist bekannt, dass sie unter solchen Bedingungen hauptsächlich zu H-Migration (Abb. 8.4), unter Ausbildung des entsprechenden Imins **18**, neigen. Dieser Schritt erfolgt typischerweise konzertiert mit der Abspaltung des Stickstoffs<sup>336,337</sup> und ist nur aus Übersichtsgründen in Abb. 8.4 getrennt dargestellt. Es können aber auch H-Abstraktionen stattfinden, die zu einem primären Amin **19** führen, das ebenfalls in einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit den Epoxygruppen im PGMA reagieren könnte und so das N3-PNiPAAm, durch Ausbildung eines sekundären Amins in **20**, an PGMA bindet. Da bei der Reaktion hohe Temperaturen (150 °C) vorliegen, wäre auch eine Aminolyse des Glycidylesters im PGMA, unter Ausbildung des thermodynamisch stabileren Amids **21**, denkbar. Diese beiden Prozesse (H-Migration und -Abstraktion) setzen jedoch voraus, dass eine thermolytische Spaltung des Alkylazidfragments in **3** stattfindet.



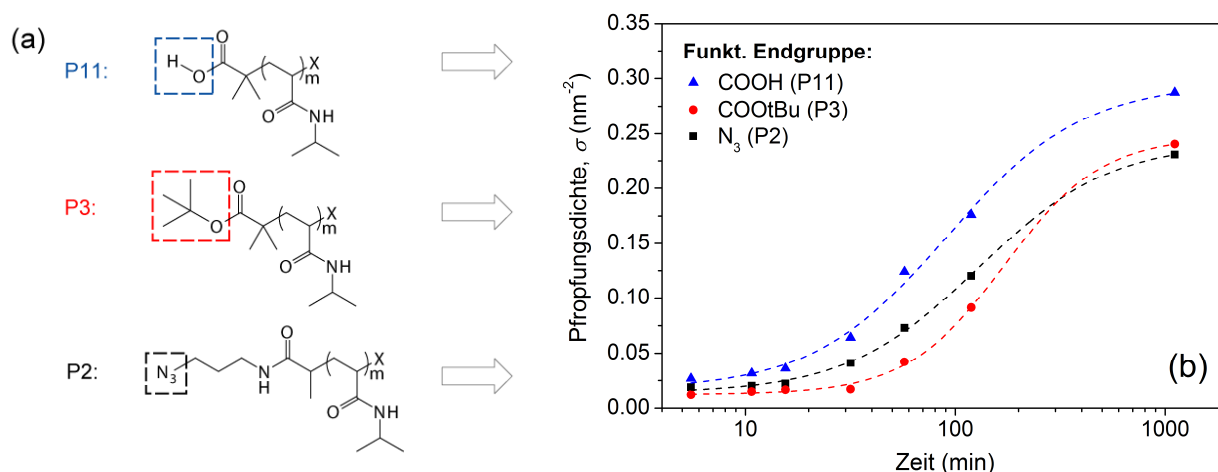
**Abbildung 8.4** Mögliche Anbindungsmechanismen von PNiPAAm mit endständiger Azid-funktionalität an eine PGMA-modifizierte Oberfläche während des *grafting to*-Prozesses.

Ob diese Spaltung bei dem *grafting-to*-Prozess von N<sub>3</sub>-PNiPAAm wirklich stattfindet, konnte nicht genau geklärt werden. Es zeigte sich aber in dieser Arbeit, dass dieses Polymer in einer thermisch induzierten Alkin-Azid-Cycloaddition (Kapitel 10) einsetzbar ist. Weiterhin zeigten Untersuchungen, dass Alkylazide bis 200 °C stabil sein können.<sup>338</sup> Daher wird davon ausgegangen, dass unter den durchgeführten Reaktionsbedingungen kein Abbau stattfand und die Anbindung des Azid-funktionalisierten PNiPAAm nach dem ersten vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus abläuft.

### 8.1.2 Beeinflussung durch die Wahl der Endgruppen

Zur Analyse des *grafting to*-Verhaltens in Abhängigkeit der Endgruppe wurde mono-endfunktionalisiertes PNiPAAm mit COOH (P11)-, COOtBu (P3)- und N<sub>3</sub> (P2)-Endgruppe [Abb. 8.5 (a)] verwendet. Zum Ausschluss eines Molmassen-abhängigen Effekts, wurden ähnliche Molekulargewichte (Tab. 8.1) für die Präparation der Polymerbürsten eingesetzt. Die Werte für die Rohdichte von PNiPAAm in der Literatur zwischen 1.07 und 1.12 g/cm<sup>3</sup> schwanken, erfolgte die Berechnung der Packungsdichten mit 1.1 g/cm<sup>3</sup>.<sup>339,340</sup>

In Abb. 8.5 (b) sind die Pfropfungsdichten von P2, P3 und P11 zeitabhängig dargestellt und zeigen den Einfluss der Endgruppe auf das *grafting to*-Verhalten, wobei die Reaktivität bis zu einer Zeit von 100 Minuten in der Reihenfolge COOH > N<sub>3</sub> > COOtBu abnimmt. Danach nähern sie die Werte für P2 und P3 an und erreichen nach 18 Stunden nahezu identische



**Abbildung 8.5** Einfluss der Endgruppen auf das *grafting to*-Verhalten von mono-funktionalisiertem PNiPAAm: (a) Strukturformeln der verwendeten Polymere; (b) Pfropfungsdichte in Abhängigkeit der Zeit.

Packungsdichten von  $0,23 \text{ nm}^{-2}$  und  $0,24 \text{ nm}^{-2}$  (Tab. 8.1). Eine maximale Dichte von  $0,29 \text{ nm}^{-2}$  wird für P11 erreicht. Weiterhin fällt in den ersten 30 Minuten auf, dass die Änderung von  $\sigma$  für P3 relativ konstant ist ( $\sim 0,01 \text{ nm}^{-2}$ ), während bei P2 und P11 ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen ist und die Anbindung weitere Polymerketten indiziert. Erst nach 40-50 Minuten steigt die Pfropfungsdichte für P3 und folgt dann einem ähnlichen Verlauf wie P11. Der Grund dafür liegt in der Kinetik der thermischen Spaltung des *tert*-Butyl-Esters, die nach einem 2-stufigen Reaktionsschritt verläuft. Dabei findet zuerst eine langsame, unimolekulare Thermolyse statt und führt, bedingt durch den Gel-Effekt, zu einem zweiten, schnellen Reaktionsschritt, der weitere Esterspaltungen katalysiert.<sup>333</sup> Die Anbindung von  $\text{COO}t\text{Bu}$ - und  $\text{N}_3$ -funktionalisierten PNiPAAm erfolgte bei einer Temperatur von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Diese Temperatur trägt nicht nur zu einer ausreichend hohen Kettendynamik des PNiPAAm ( $T_g=138\text{-}143 \text{ }^\circ\text{C}$ ) an der Grenzfläche bei, sondern wird auch als entscheidender Faktor für die erfolgreiche Anbindung  $\text{COO}t\text{Bu}$ - oder  $\text{N}_3$ -funktionalisierter Polymere an eine PGMA-modifizierte Oberfläche angesehen. Zur Übertragung dieser alternativen Anbindungsstrategie auf andere Polymerarten (z.B. P2VP, PS,

**Tabelle 8.1** Eigenschaften der resultierenden Polymerbürsten nach Anbindung ( $t=19 \text{ h}$ ) von mono-endfunktionalisiertem PNiPAAm bei vergleichbaren Molmassen ( $M_N$ ) und für unterschiedliche Endgruppen: Schichtdicke ( $d$ ), Pfropfungsdichte ( $\sigma$ ), Abstand der Anbindungspunkte ( $S$ ) und Bürstenkriterium ( $S/2R_F$ ).

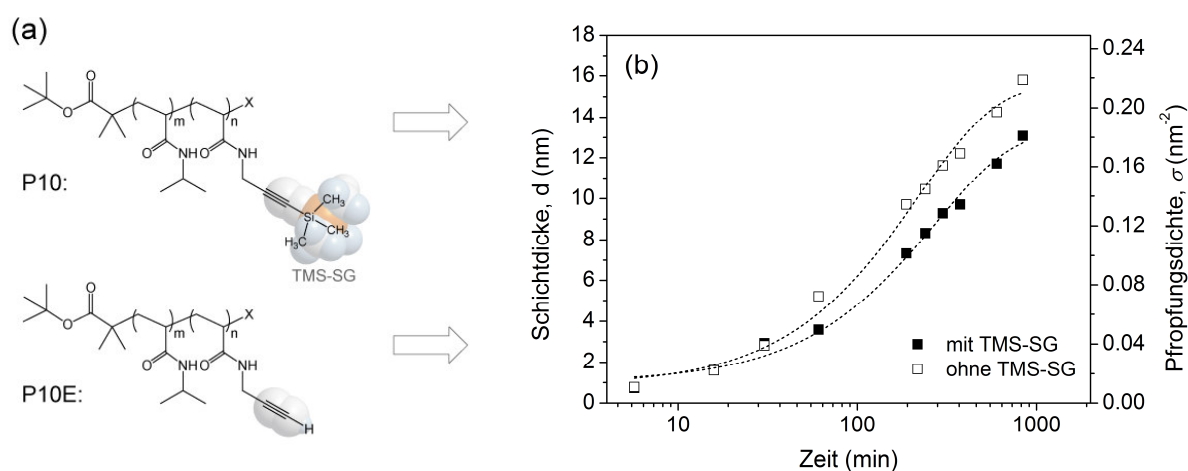
Nr.	Endgruppe	$M_N$ (g/mol)	$d$ (nm)	$\sigma$ ( $\text{nm}^{-2}$ )	$S$ (nm)	$S/2R_F$
P11	-COOH	37 300	16.2	0.29	1.9	0.10
P3	-COO <i>t</i> Bu	36 400	13.2	0.24	2.1	0.11
P2	-N <sub>3</sub>	35 000	12.2	0.23	2.1	0.11

PMMA u.a.) sollte daher auf eine entsprechende Temperaturstabilität, sowie Kettenmobilität des eingesetzten Polymers geachtet werden. Alle drei untersuchten Polymere (Tab. 8.1, Anhang A9) befinden sich nach dem angewandten Kriterium ( $S/2R_F$ , Abschnitt 2.2) im Bürstenregime.

### 8.1.3 Beeinflussung durch die TMS-Schutzgruppe

Für das synthetisierte bi-funktionalisierte PNiPAAm mit  $\text{COO}t\text{Bu}$ - und Alkin-Funktionalität wurde das *grafting to*-Verhalten sowohl für das geschützte (P10), als auch entschützte Polymer (P10E) untersucht. Dabei zeigte sich, dass die sterisch, anspruchsvolle TMS-Schutzgruppe (TMS-SG) [Abb. 8.6 (a)] die Packungsdichte der resultierenden funktionalisierten Polymerbürsten signifikant beeinflusst.

In Abb. 8.6 (b) sind die Schichtdicken und Pfropfungsdichten beider Alkin-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten zeitabhängig dargestellt. Während in den ersten 30 Minuten kein Unterschied in den Werten zu verzeichnen ist, zeigt sich nach ca. einer Stunde Reaktionszeit eine konstante Zunahme der Schichtdicke um  $2.4 \pm 0.2$  nm. Daraus lässt sich schließen, dass oberhalb von  $T_g$  die Bewegungen der einzelnen Polymerketten mit TMS-SG kontinuierlich sterisch gehemmt sind und so zu niedrigeren Schichtdicken bzw. Packungsdichten führen. Dieser Effekt wird aber erst sichtbar nach ca. 30 Minuten bzw. ab einer Schichtdicke von ca. 3 nm. Innerhalb dieser Schicht bilden die bereits angebundenen Ketten eine Barriere, die von den „freien“ Polymerketten erst überwunden werden muss, bevor die Reaktion mit der PGMA-Schicht stattfindet. Diese Hürde wird von P10E einfacher passiert,



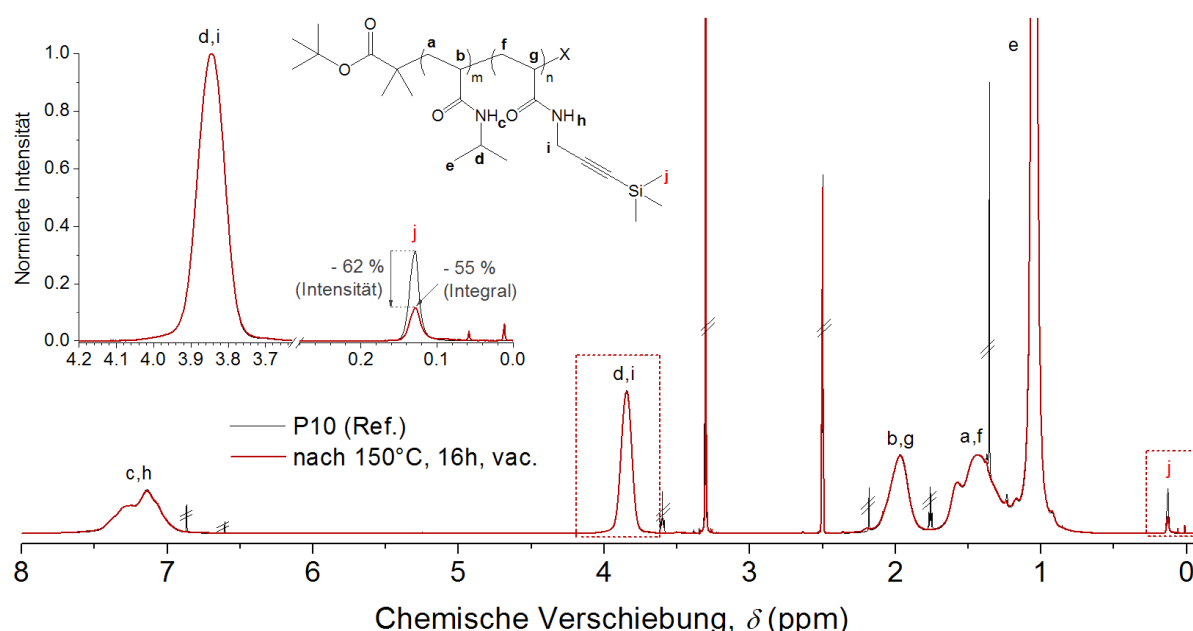
**Abbildung 8.6** Einfluss der Trimethylsilylschutzgruppe (TMS-SG) auf das *grafting to*-Verhalten von bi-funktionalisiertem PNiPAAm: (a) Strukturformeln der verwendeten Polymere; (b) Pfropfungsdichte und Schichtdicke der resultierenden Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten in Abhängigkeit der Zeit.

**Tabelle 8.2** Eigenschaften der resultierenden Alkin-funktionalisierten Polymerbürsten nach Anbindung von bi-funktionalisiertem PNiPAAm mit (+) und ohne (-) Trimethylsilylschutzgruppe (TMS-SG): Schichtdicke (d), Pfropfungsdichte ( $\sigma$ ), Abstand der Anbindungspunkte ( $s$ ) und Bürstenkriterium ( $s/2R_F$ ).

Nr.	TMS-SG	Zeit (h)	d (nm)	$\sigma$ (nm <sup>-2</sup> )	$s$ (nm)	$s/2R_F$
P10	+	0.5	2.9	0.04	5.0	0.22
		5	9.3	0.13	2.8	0.12
		14	13.1	0.18	2.4	0.10
P10E	-	0.5	2.8	0.04	5.1	0.23
		5	11.6	0.16	2.5	0.11
		14	15.8	0.22	2.1	0.09

als von P10. Unterhalb von 3 nm hat die TMS-SG keinen Einfluss auf die Kettendynamik bzw. Anbindung an die PGMA-Schicht. Beide Polymere (P10 und P10E) befinden sich nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten und nach Anwendung des Kriterium ( $s/2R_F$ ) im Bürstenregime (Tab. 8.2, Anhang A9).

Zur Überprüfung möglicher, thermischer Abbauprozesse der TMS-SG in P10 während des *grafting to*-Prozesses, erfolgte eine Analyse mittels <sup>1</sup>H-NMR. Dafür wurden 25 mg P10 in ein 5 ml-Glässchen gegeben, im Vakuum bei 150 °C für 16 h getempert und nach Abkühlen in DMSO-d<sub>6</sub> gelöst. Als Referenz diente das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von P10 vor dem Tempern. Zum



**Abbildung 8.7** Normierte <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (in DMSO-d<sub>6</sub>) von bi-funktionalisiertem PNiPAAm mit TMS-Schutzgruppe (P10) vor (schwarz) und nach (rot) dem Tempern bei 150 °C für 16h. Zu sehen ist eine deutliche Abnahme (ca. 60 %) des Protonensignals der TMS-Schutzgruppe (j) bei 0.13 ppm, was auf einen thermischen Abbauprozess der TMS-SG schließen lässt.

Vergleich wurden beide Spektren auf das Einzelprotonensignal der Isopropylgruppe (**d,i**) in PNiPAAm normiert und sind in Abb. 8.7 dargestellt. Hier zeigt sich deutlich eine Abnahme des Protonensignals der TMS-Schutzgruppe (**j**) bei 0.13 ppm um -62 % (Intensität) bzw. -55 % (Integral), während alle restlichen PNiPAAm-Signale völlig identisch sind. Das bedeutet, dass nach dem *grafting to*-Prozess von P10 prinzipiell ca. 60% der ursprünglich TMS-geschützten Alkingruppen im Polymer als „freie“ Alkingruppen ohne Schutzgruppe vorliegen. Wie in den nachfolgenden Kapiteln 9-11 gezeigt wird, sind diese funktionellen Gruppen in dem Polymerbürstensystem P10 bzw. P10E frei zugänglich und können für polymeranaloge Umsetzungen mittels Azid-Alkin-Cycloaddition verwendet werden.

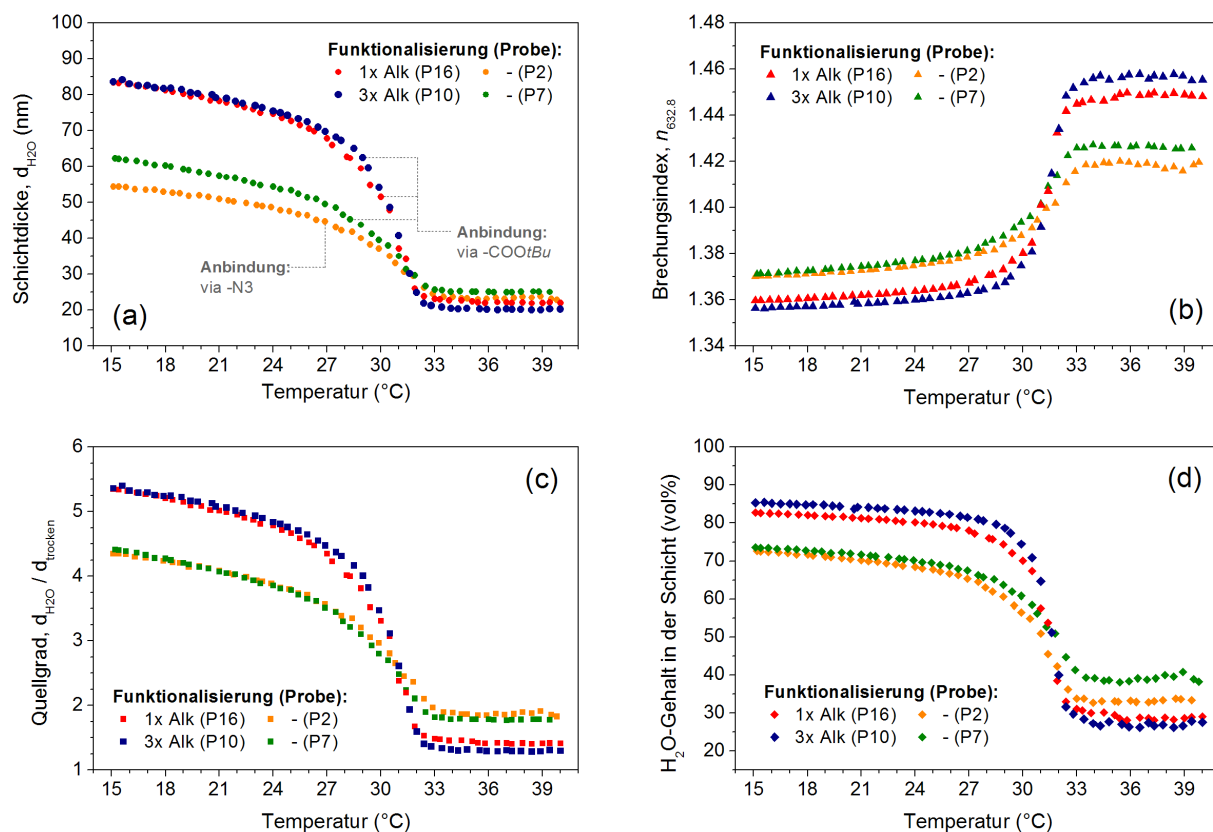
Die Anzahl der TMS-geschützten Alkingruppen pro Polymerkette ( $N_{\text{Alk}}$ ) wurde mittels NMR über das Integralverhältnis des Einzelprotonensignals der Isopropylgruppe (**d,i**) und Protonensignals der TMS-Schutzgruppe (**j**) bestimmt (Abb. 8.7) und ergab für die bifunktionalisierten Polymere P10 und P16 einen Wert von  $N_{\text{Alk}}=3$  bzw. 1.

## 8.2 Temperaturabhängiges Schaltverhalten der Polymerbürsten

Nach der erfolgreichen Anbindung von mono- bzw. bifunktionalisiertem PNiPAAm an PGMA-modifizierte Siliziumwafer, wurde das temperaturabhängige Schaltverhalten für die in Tab. 8.3 angegebenen Polymerbürsten mittels spektroskopischer Ellipsometrie untersucht. Der Einfluss der Pfropfungsdichte, sowie TMS-SG auf das Schaltverhalten wurde im Detail für die Alkin-funktionalisierten Polymere P10 und P10E analysiert. Im gequollenen bzw. kollabierten Zustand wurde, neben dem Brechungsindex  $n$  und der Schichtdicke  $d_{\text{H}_2\text{O}}$  der Filme, zusätzlich der Wasseranteil in den Schichten, über einen Effektiv-Medium-Ansatz nach Bruggemann (Abschnitt 7.2.1), ermittelt. Zur besseren Übersicht sind in den folgenden Abbildungen jeweils nur die Kühlkurven des zweiten Heiz-Kühl-Zyklus dargestellt. Die kompletten Heiz- bzw. Kühlkurven können in Anhang A10 eingesehen werden.

**Tabelle 8.3** Kenngrößen der gemessenen **Alkin(Alk)**-funktionalisierten (P10, P16) und **nicht** funktionalisierten (P2, P7) PNiPAAm-Bürsten im trockenen Zustand: Schichtdicke ( $d$ ), Brechungsindex ( $n_{632.8}$ ) und Pfropfungs-dichte ( $\sigma$ ). Zusätzlich sind  $\alpha$ ,  $\omega$ -Funktionalisierung, Molmasse ( $M_N$ ) und Polydispersität ( $M_W/M_N$ ) der verwendeten Polymere mit angegeben. Alle Polymerbürsten befinden sich im Bürstenregime.

Nr.	$\alpha$	$\omega$ ( $N_{\text{Alk}}$ )	$M_N$ (g/mol)	$M_W/M_N$	$d$ (nm)	$n_{632.8}$	$\sigma$ (nm <sup>-2</sup> )
P2	N <sub>3</sub>	-	35 000	1.26	12.5	1.476	0.24
P7	COOtBu	-	42 300	1.20	14.1	1.474	0.22
P16	COOtBu	Alk (1x)	51 300	1.30	15.6	1.492	0.20
P10	COOtBu	Alk (3x)	48 300	1.32	15.6	1.504	0.22



**Abbildung 8.8** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (*in situ*) der **Alkin**-funktionalisierten (P10, P16) und **nicht** funktionalisierten (P2, P7) PNiPAAm-Bürsten in Bezug auf (a) Schichtdicke ( $d_{H_2O}$ ), (b) Brechungsindex ( $n_{632,8}$ ), Quellungsgrad ( $d_{H_2O}/d_{trocken}$ ) und (d) Wassergehalt in der Schicht.

Sowohl für die Alkin- als auch nicht-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten, die via N3- oder COOtBu-Funktionalität an PGMA angebunden wurden, konnte ein temperaturabhängiges Schaltverhalten mit Auftreten einer kritischen Temperatur ( $T_c$ ) beobachtet werden (Abb. 8.8). Dabei zeigten die untersuchten Systeme vergleichbare Eigenschaften, wie bei bereits bekannten nicht-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten.<sup>26</sup>

In Tab. 8.3 sind die wichtigsten Kenngrößen der Polymerbürstensysteme P2, P7, P10 und P16 im trockenen Zustand zusammengefasst. Die aus dem SE-Modell extrahierten Fit-Parameter  $d_{H_2O}$ ,  $n_{632,8}$  und Wassergehalt, sowie der Quellungsgrad (QG), sind als Funktion der Temperatur in Abb. 8.8 (a)-(d) dargestellt. Für alle vier Systeme wurde eine  $T_c$  von 31 °C, durch Bildung der 1. Ableitung der Heiz- oder Kühlkurve [Abb. A10.5 (a)], ermittelt, die vergleichbar ist mit Literaturwerten,<sup>63-66</sup> wobei diese je nach Messmethode geringen Abweichungen unterliegen. Für die dargestellten Bürstensysteme findet eine Quellung der Schichten unterhalb von 31 °C statt, die für aufgefropfte Polymere mit größeren Molmassen, bei vergleichbarer Packungsdichte, höhere Schichtdicken ergaben [Abb. 8.8 (a)]. Auffallend ist, dass beim Vergleich von P2 mit P7 ( $\Delta M_N = 7\,300$  g/mol) die Schichtdicke mit +8 nm nur im geringen Maße steigt

und sich Quellungsgrad, sowie H<sub>2</sub>O-Gehalt [Abb. 8.8 (c) und (d)] nur minimal ändern.

Beim Vergleich von P7 mit den Systemen P10/P16 ( $\Delta M_N = 6\,000\text{--}9\,000\text{ g/mol}$ ) wurde eine Zunahme der Schichtdicke von + 21 nm (15 °C) gefunden und zeigt mit Werten von 5.3 und 83-85 vol% einen deutlich höheren Quellungsgrad bzw. H<sub>2</sub>O-Gehalt. Dies weist auf eine Zunahme der Wechselwirkungen der einzelnen Kettensegmente mit Wassermolekülen hin und zu einer ausgeprägteren Solvatisierung<sup>341</sup> der Polymerbürsten. Ebenso fällt auf, dass der Übergang bei ca. 31 °C wesentlich steiler verläuft und die kollabierte Schicht komprimierter ist, was durch einen höheren Brechungsindex bzw. niedrigeren H<sub>2</sub>O-Gehalt, sowie Quellungsgrad [Abb. 8.8 (b)-(d)] angezeigt wird. In diesem Zustand, in dem Wasser ein schlechtes Lösungsmittel darstellt, vergrößert sich die Anzahl der intramolekularen Wechselwirkungen der Kettensegmente untereinander und führt schließlich zu einem zunehmend hydrophoberen System. Sowohl experimentelle Untersuchungen,<sup>74</sup> als auch theoretische Studien<sup>161</sup> kann entnommen werden, dass das Schaltverhalten von PNiPAAm-Bürsten unter anderem vom Molekulargewicht abhängt. Die Analyse der untersuchten Bürstensysteme bestätigt diese Beobachtungen und zeigt, dass bei moderaten Packungsdichten von ca. 0.2 nm<sup>-2</sup>, die Ausbildung der Bürstenkonformation für Molmassen größer 45 000 g/mol effektiver verläuft und zu einem ausgeprägteren temperaturabhängigen Schaltverhalten führt.

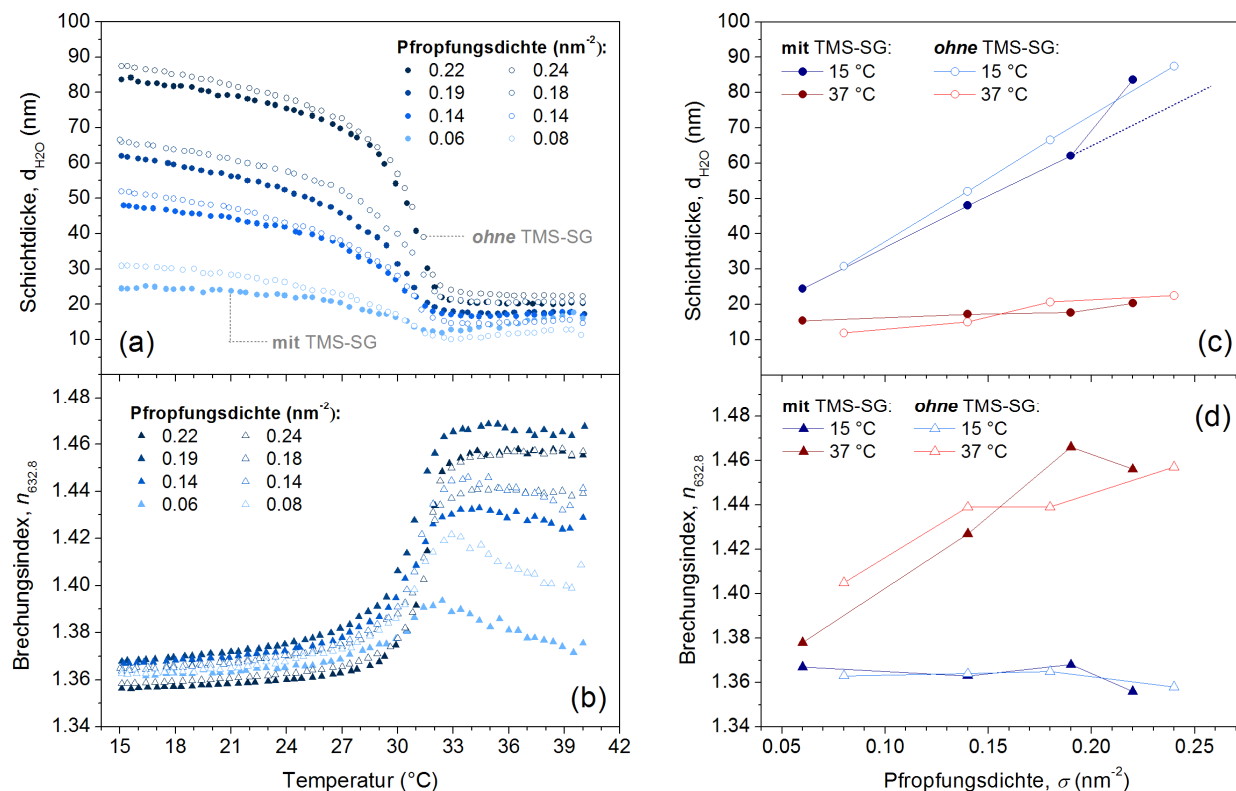
Die Bürstensysteme P10 ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) und P16 ( $N_{\text{Alk}}=1$ ) zeigten im Bereich der Schichtdicke bzw. des Quellungsgrades [Abb. 8.8 (a)-(d)] fast keine Unterschiede, wobei Brechungsindex und Wassergehalt geringfügig variierten. Ob diese Abweichungen alleine durch die Anzahl an pAlk- bzw. Alk-Gruppen im Bürstensystem oder durch die leicht erhöhte Pfropfungsdichte von P10 (0.22 nm<sup>-2</sup>) gegenüber P16 (0.20 nm<sup>-2</sup>) hervorgerufen wurde, konnte nicht genau geklärt werden. Jedoch zeigte sich bei der folgenden, detaillierten Analyse der Bürstensysteme P10 und P10E,

**Tabelle 8.4** Kenngrößen der gemessenen **Alkin**-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mit (+) und ohne (-) TMS-Schutzgruppe (TMS-SG) im trockenen Zustand: Schichtdicke (d), Brechungsindex ( $n_{632.8}$ ) und Pfropfungs-dichte ( $\sigma$ ). Zusätzlich sind Molmasse ( $M_N$ ) und Polydispersität ( $M_W/M_N$ ) der verwendeten Polymere mit angegeben. Alle Polymerbürsten befinden sich im Bürstenregime.

Nr.	TMS-SG	$M_N$ (g/mol)	$M_W/M_N$	d (nm)	$n_{632.8}$	$\sigma$ (nm <sup>-2</sup> )
P10	+	48 300	1.32	15.6	1.504	0.22
				13.5	1.498	0.19
				9.8*	1.496	0.14
				4.3*	1.496	0.06
P10E	-	48 300	1.32	17.2	1.499	0.24
				13.3	1.492	0.18
				9.9*	1.497	0.14
				5.5*	1.497	0.08

\*Brechungsindex wurde konstant gehalten (s. Abschnitt 7.2.1)

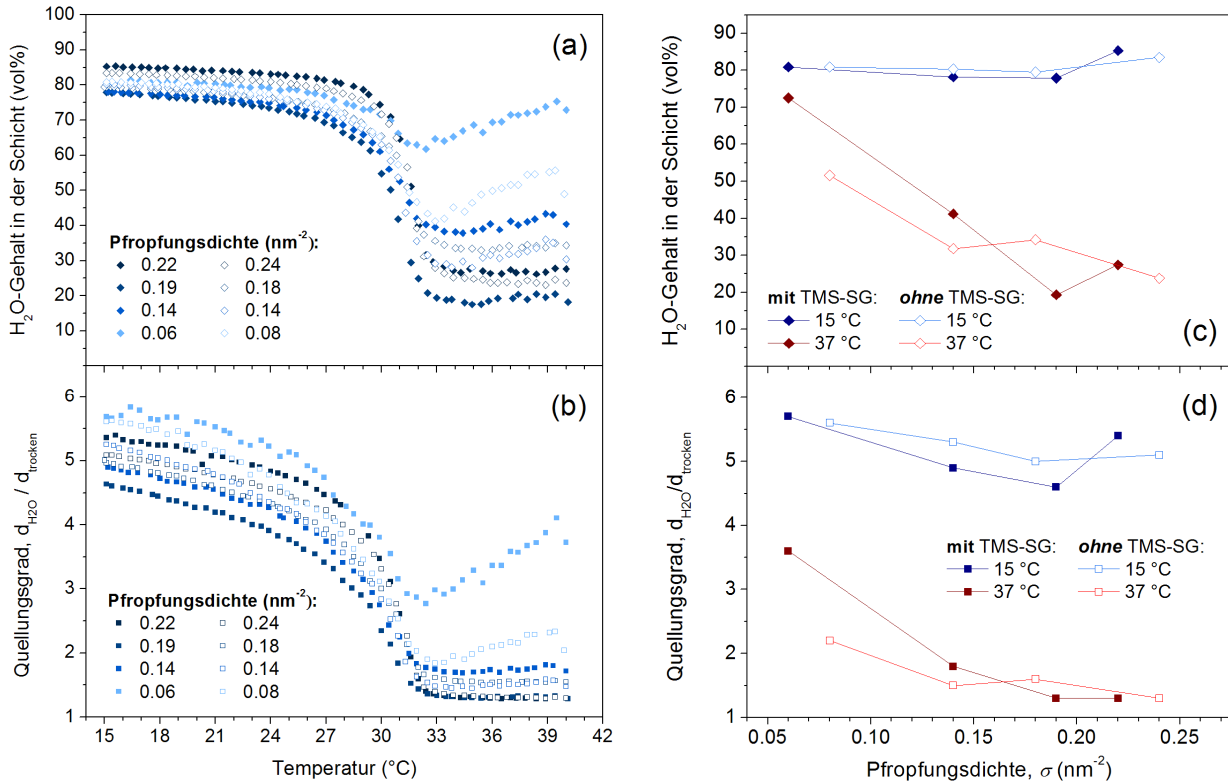




**Abbildung 8.9** Alkin-funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten ( $N_{Alk}=3$ ) mit (gefüllte Symbole) bzw. ohne (offene Symbole) TMS-Schutzgruppe (TMS-SG): Temperaturabhängiges Schaltverhalten (*in situ*) für unterschiedliche Pfropfungsdichten bzgl. (a) Schichtdicke ( $d_{H_2O}$ ) und (b) Brechungsindex ( $n_{632.8}$ ); Einfluss der TMS-SG auf (c) Schichtdicke und (d) Brechungsindex für 15 °C (blau) und 37 °C (rot) in Abhängigkeit der Pfropfungsdichte.

dass der verbleibende Anteil an TMS-Schutzgruppen in P10 ( $\sim 40\%$ ) einen geringen Einfluss auf das temperaturabhängige Schaltverhalten der Polymerbürsten ausübte. Daher kann ein Effekt auf Grund der spezifischen Anzahl an pAlk-Gruppen in den Bürstensystemen P10 vs. P16 nicht ausgeschlossen werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

Der Einfluss der Pfropfungsdichte und der verbleibenden TMS-SG ( $\sim 40\%$ ) im Polymer, auf das Schaltverhalten der Polymerbürstensysteme P10 und P10E ist in Abb. 8.9 bzw. Abb. 8.10 dargestellt. Die wichtigsten Kenngrößen der beiden Systeme im trockenen Zustand sind in Tab. 8.4 zusammengefasst. Erwartungsgemäß findet für beide Systeme ein signifikanter Abfall der Schichtdicke [Abb. 8.9 (a) und (b)] im gequollenen Zustand statt, da mit verringertem Kettenabstand die Ausbildung einer stabilen Bürstenkonformation, durch fehlende Überlappung der Polymerketten, gehemmt wird und sich stattdessen eher Bürsten-ähnliche und/oder Pilzregime ausbilden. Sowohl für P10, als auch P10E konnte ein linearer Zusammenhang zwischen Packungsdichte und Schichtdicke [Abb. 8.9 (b)] gefunden werden, wobei der Anstieg im Fall von P10E etwas steiler ausfiel und auf die fehlenden TMS-SG zurückgeführt werden könnte. Im Umkehrschluss führt dies zu der Annahme, dass die sterisch anspruchsvollen



**Abbildung 8.10** Alkin-funktionalisierte PNIPAAm-Bürsten ( $N_{Alk}=3$ ) mit (gefüllte Symbole) und ohne (offene Symbole) TMS-Schutzgruppe (TMS-SG): Temperaturabhängiges Schaltverhalten bzgl. des (a) Wassergehalts in der Schicht und (b) Quellgrades für unterschiedliche Pfropfungsdichten; Einfluss der TMS-SG auf den (c) Wassergehalt und (d) Quellgrad für 15 °C (blau) und 37 °C (rot) in Abhängigkeit der Pfropfungsdichte.

Schutzgruppen bzw. die verbleibenden ~40 % in P10 offenbar das Steckverhalten der Polymerketten beeinflussen. Im Verlauf von P10 zeigt sich jedoch, dass der letzte Wert bei  $\sigma=0.22 \text{ nm}^{-2}$  von der Linearität abweicht und sich dem Trend von P10E annähert und der Einfluss der Schutzgruppe womöglich verschwindet. Demnach wäre bei einer Pfropfungsdichte von  $0.19 \text{ nm}^{-2}$  der Unterschied zwischen P10 und P10E ( $\Delta d_{H_2O} \sim 9 \text{ nm}$ ) am größten bzw. der Einfluss der TMS-SG am stärksten. Im kollabierten Zustand oberhalb von 31 °C findet in beiden Fällen ebenfalls eine vergleichbare Reduktion der Schichtdicke mit abnehmender Pfropfungsdichte statt, wobei die Unterschiede hier wesentlich geringer ausfallen. Bezüglich des Skalierungsgesetzes ( $H \sim M \cdot \sigma^\alpha$ )<sup>74</sup> ergab sich für die untersuchten Bürstensysteme P10 und P10E ein Exponent ( $\alpha$ ) von 0.80788 bzw. 0.95126 [Abb. A10.5 (b)]. Nach dem Konzept für neutrale Polymerbürsten<sup>22</sup> würde dies bedeuten, dass Wasser bei 15 °C ein schlechtes ( $\alpha \sim 1$ ) Lösungsmittel darstellt, was aber hier nicht der Fall sein kann. Erst oberhalb von 31 °C tritt dieser Zustand ein und führt zu einem kollabierten Bürstensystem. Bei PNIPAAm handelt es sich um ein wasserlösliches Polymer mit lokaler Solvatstruktur, in der die Wassermoleküle mit einzelnen Kettensegmenten wechselwirken (Abschnitt 2.3). Diese Wechselwirkungen werden in

dem Konzept für Neutralbürsten nicht berücksichtigt, weshalb dieses Skalierungsgesetz letztlich nicht angewandt werden kann.

Der Phasenübergang bei ca. 31 °C [Abb. 8.9 (a)] nimmt mit Abnahme der Packungsdichte an Steilheit ab und führt für sehr geringe Werte (0.06-0.08 nm<sup>-2</sup>) zu einem stark reduzierten Schalteffekt. Für das System P10 mit einer Packungsdichte von 0.06 nm<sup>-2</sup> zeigt sich dies am deutlichsten. Sowohl oberhalb, als auch unterhalb der  $T_c$  liegen Schichtdicke und Brechungsindex [Abb. 8.9 (c) und (d)] relativ nahe beieinander. In diesem Fall kann von einer kompletten Solvatisierung der Polymerketten, unabhängig von der Temperatur, ausgegangen werden. Bedingt durch den verringerten Kettenabstand, sind die Wechselwirkungen einzelner Kettensegmente untereinander gestört bzw. deren Anzahl stark verringert. Dies macht sich auch in den erhöhten Wasseranteilen in der Schicht [Abb. 8.10 (a) und (b)] oberhalb von 31 °C bemerkbar. Dieser bewegt sich hier zwischen 65-70 vol% und liegt damit relativ nahe an den Werten für den gequollenen Zustand (~80 vol%). Mit zunehmender Pfropfungsdichte sinkt dieser Anteil wieder und nähert sich Werten zwischen 20-30 vol% und damit dem komprimierten Zustand. Sowohl die Änderungen des Brechungsindex [Abb. 8.9 (d)] als auch H<sub>2</sub>O-Gehalts [Abb. 8.10 (b)] erfolgen erneut linear bis zu einer Packungsdichte von 0.19 nm<sup>-2</sup>. Interessanterweise unterscheiden sich diese Effekte für P10 bzw. P10E und zeigen sogar eine Art Umkehrpunkt bei 0.16 nm<sup>-2</sup>. Demnach beeinflussen die Schutzgruppen in P10 nicht nur das Streckverhalten der Polymerbürsten, sondern auch das Kollabieren der Ketten oberhalb der kritischen Temperatur.

Der Quellungsgrad der Schichten [Abb. 8.10 (c) und (d)] variiert im gestreckten Zustand um den Wert 5, wobei unterhalb von 0.20 nm<sup>-2</sup> ein geringer Effekt durch die TMS-SG zu sehen ist. Ähnlich den Daten in Abb. 8.9 (b) zeigt sich, dass das Quellverhalten der Polymerketten in P10 durch die vorhandenen TMS-SG beeinflusst wird. Weiterhin offenbart sich in beiden Fällen ein allgemeiner Trend zu höheren Werten bei geringeren Pfropfungsdichten, was angesichts der sehr geringen Packungsdichten aber eher unwahrscheinlich ist. Denkbarer ist, dass das angewandte Box-Modell die diffuse Grenzschicht zwischen gequollenem Polymerfilm und der Wasserumgebung, im Falle sehr geringer Pfropfungsdichten (0.06-0.08 nm<sup>-2</sup>), nur ungenügend gut beschreibt und diese Werte daher etwas kritischer betrachtet werden sollten.

### 8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mittels ATRP konnte mono- und bi-funktionalisiertes PNiPAAm mit unterschiedlichen Endgruppen und Molekulargewichten synthetisiert werden, wobei die hergestellten Polymere Polydispersitäten zwischen 1.2-1.3 aufwiesen. Das bi-funktionalisierte PNiPAAm wurde so

konzipiert, dass ein Kettenende selektiv und ausschließlich mit einer PGMA-modifizierten Oberfläche via *grafting to*-Prozess reagieren konnte, während das verbleibende, reaktive Ende der entstandenen funktionalisierten Polymerbürste zugänglich für polymeranaloge Umsetzungen via Azid-Alkin-Cycloadditionen war. Die Kombination aus tert-Butyl-geschütztem Ester ( $\text{COO}t\text{Bu}$ ) und TMS-geschützter Alkingruppe erwies sich als optimales System zur Herstellung Alkin-funktionalisierter Polymerbürsten. Durch eine thermisch induzierte Spaltung des tert-Butyl-Esters zur freien Carboxyspezies, konnte mono- und bi-funktionalisiertes PNiPAAm über eine Esterbindung kovalent an das PGMA gebunden werden. Darüber hinaus zeigte sich, dass auch Azid-endfunktionalisiertes PNiPAAm an eine PGMA-modifizierte Oberfläche kovalent angebunden werden kann.

Das *grafting to*-Verhalten der synthetisierten PNiPAAm-Polymere wurde in Abhängigkeit der Endgruppen untersucht und zeigte eine Abnahme der Reaktivität in der Reihenfolge  $\text{COOH} > \text{N}_3 > \text{COO}t\text{Bu}$ , die durch unterschiedliche Anbindungsprozesse erklärt werden konnte. Die sterisch anspruchsvolle TMS-Schutzgruppe beeinflusste ab einer Schichtdicke von 3 nm (Diffusionsbarriere) signifikant das *grafting to*-Verhalten und damit die Packungsdichte der resultierenden Polymerbürsten. Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass unter den Reaktionsbedingungen des *grafting to*-Prozesses, ein Abbau der TMS-SG im bi-funktionalisiertes PNiPAAm stattfindet und nach dem Anbindungsprozess ca. 60 % der Alkingruppen im Polymer bzw. in der Polymerbürste entschützt vorliegen.

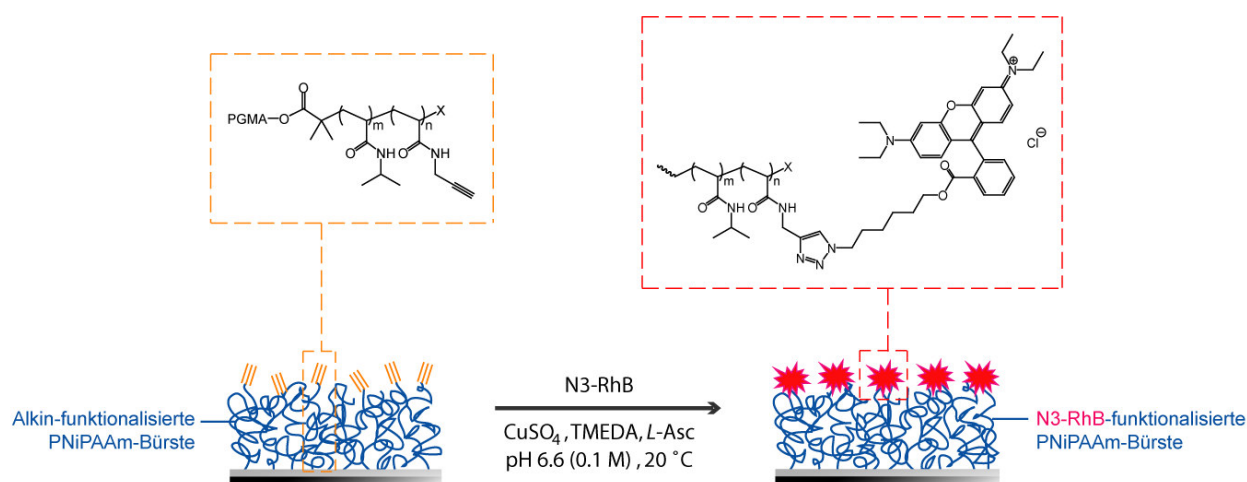
Sowohl für die Alkin- als auch nicht-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten konnte ein temperaturabhängiges Schaltverhalten mit Auftreten einer kritischen Temperatur bei ca. 31 °C beobachtet werden. Neben den optischen Eigenschaften des Systems konnte mit Hilfe eines Effektiv-Medium-Ansatzes auch die Zusammensetzung der Polymerbürste *in situ* ermittelt werden. Es zeigte sich, dass bei moderaten Packungsdichten von ca. 0.2 nm<sup>-2</sup>, die Ausbildung der Bürstenkonformation für Molmassen größer 45 000 g/mol effektiver verläuft und zu einem ausgeprägteren temperaturabhängigen Schaltverhalten führt.

Für die Alkin-funktionalisierten Bürstensysteme konnte ein geringer Einfluss der verbleibenden Schutzgruppen (ca. 40 %) auf das Streckverhalten der Polymerbürsten nachgewiesen werden. Hierbei zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen Packungsdichte und gequollener Schichtdicke, wobei der Anstieg für das PNiPAAm ohne TMS-SG etwas steiler ausfiel. Im allgemeinen Verlauf zeigten beide Systeme ein vergleichbares Schaltverhalten. Der Phasenübergang bei ca. 31 °C nahm mit Abnahme der Packungsdichte an Steilheit ab und zeigte für sehr geringe Werte (0.06-0.08 nm<sup>-2</sup>) einen stark reduzierten Schalteffekt.

## 9. PNiPAAm-Bürsten funktionalisiert mit Rhodamin B

Mit Hilfe des von Kolb, Finn und Sharpless entwickelten Konzepts der *Click*-Chemie,<sup>60</sup> wurde die Aktivität und gleichzeitig freie Verfügbarkeit der Alkingruppen an den Kettenenden der funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten, durch Anwendung der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC, Abschnitt 2.5), untersucht.

Als Marker für die freien Alkingruppen in den Polymerbürsten wurde der Azid-modifizierte Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin B (N3-RhB) verwendet, der für seinen hohen Absorptionskoeffizienten<sup>343</sup> bekannt ist. Dieser wurde nach einem modifizierten Protokoll,<sup>216</sup> welches auch für Biokonjugationen anwendbar ist, mit den präparierten PNiPAAm-Bürsten gemäß Abb. 9.1 umgesetzt. Ein Vorteil dieser Methode ist die eingesetzte, sehr geringe Kupferkonzentration von 250  $\mu\text{M}$ , wodurch die Kontaminationsgefahr der Oberfläche durch



**Abbildung 9.1** Reaktionsschema der Kupfer(I)-katalysierten Alkin-Azid-Cycloaddition (CuAAC) von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mit Azid-funktionalisiertem Rhodamin B-Farbstoff (N3-RhB).

Kupfer minimiert wird. *L*-Ascorbinsäure dient als Reduktionsmittel zur Erzeugung der aktiven Cu(I)-Spezies, die durch Koordination mit TMEDA ein stabiles, katalytisches System erzeugt. Dabei ist TMEDA bekannt dafür, Cu-katalysierte Transformationen zu begünstigen<sup>344</sup> und wurde erfolgreich als zweizähniger Ligand in der Kupplung von Imidazolen mit Arylboronsäuren verwendet.<sup>345</sup> Im Anschluss an die CuAAC mit N3-RhB wurden die Proben mit einer EDTA-Lösung behandelt und anschließend mit Wasser und Ethanol mehrfach gespült, um so Spuren des Cu-Komplexes und nicht reagiertes N3-RhB von der Oberfläche zu entfernen. Obwohl der modifizierte Farbstoff in Wasser relativ gut löslich ist, zeigte sich in Kontrollexperimenten (Anhang A11), dass eine komplette Entfernung von der Oberfläche durch Spülen mit Wasser nicht möglich war und nur durch Behandlung mit Ethanol erfolgreich verlief. Eine Diskussion zu den auftretenden, möglichen Wechselwirkungen zwischen N3-RhB und den PNiPAAm-Bürsten findet in Abschnitt 9.1 statt.

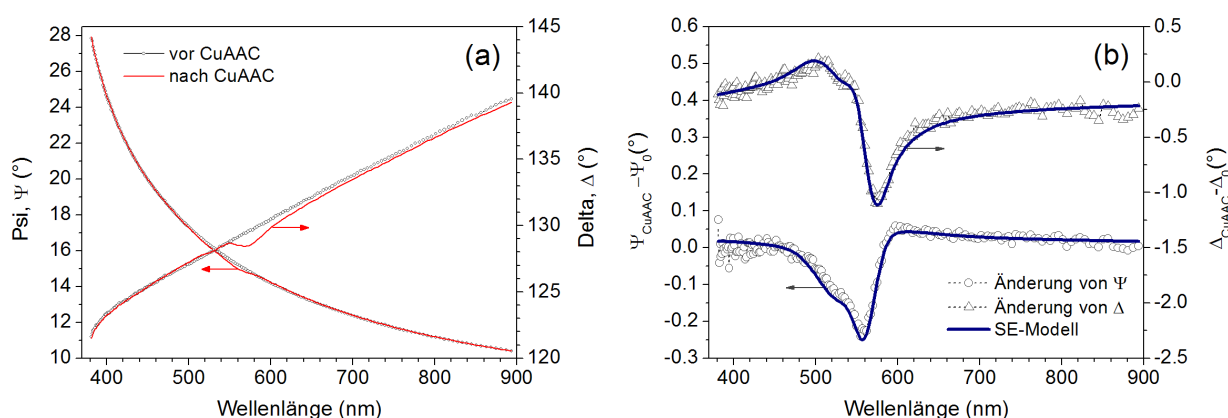
Die Analyse der optischen, sowie physiko-chemischen Eigenschaften der N3-RhB-modifizierten PNiPAAm-Bürsten erfolgte erstmalig mittels spektroskopischer Ellipsometrie. Zur Überprüfung und ggf. Verifizierung der SE-Ergebnisse, wurden parallel UV/VIS- und Fluoreszenzmessungen der Systeme durchgeführt. Für die UV/VIS-Messungen wurden die entsprechenden Polymerbürsten auf Quarzglasträgern in analoger Weise präpariert und anschließend untersucht.

Vor der Diskussion der Ergebnisse soll kurz die Bedeutung von  $k_{\text{eff}}$  (effektiver Extinktionskoeffizient) und  $n_{\text{eff}}$  (effektiver Brechungsindex) geklärt werden, um Verwechslungen mit den optischen Eigenschaften des Farbstoffs zu vermeiden. Die optischen Konstanten der N3-RhB-modifizierten Polymerfilme werden hier als effektiv bezeichnet, da sie die Eigenschaften des kompletten Films und nicht die einer einzelnen Komponenten, wie z.B. den Farbstoff N3-RhB, beschreiben. Dieser ist im Allgemeinen durch den stoffspezifischen, molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_m$  bestimmt, der durch UV/VIS-Messungen ermittelt werden kann und im Lambert-Beerschen Gesetz als Konstante auftaucht. Die durch SE-Messungen zugänglichen Größen Extinktionskoeffizient  $k$  und Brechungsindex  $n$ , hängen von der Charakteristik der N3-RhB-modifizierten Polymerfilme und deren Zustand ab. So beeinflussen Veränderungen in der Umgebung oder Zusammensetzung des Systems die Filmeigenschaften direkt und führen zu veränderten  $k$  und  $n$ , obwohl z.B. die Konzentration des Farbstoffs in der Schicht konstant bleibt. Detaillierte Ausführungen zu diesem Sachverhalt finden sich an den entsprechenden Stellen im Text.

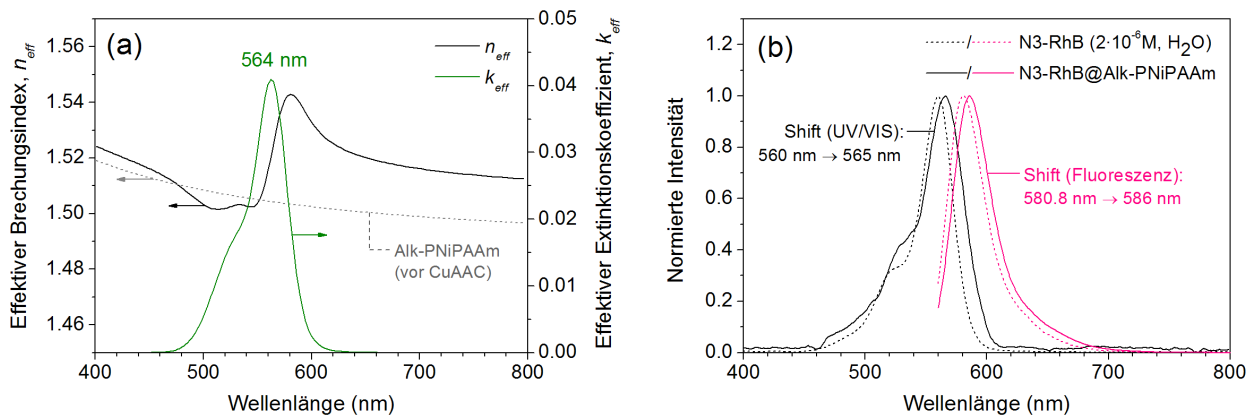
## 9.1 Analyse der optischen Eigenschaften

Für das Alkin-funktionalisierte PNiPAAm-Bürstensystem P10E ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) mit einer Pfröpfungsichte von  $\sigma = 0.20 \text{ nm}^{-2}$  sind in Abb. 9.2 (a) und (b) die gemessenen, ellipsometrischen Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  bzw. deren Änderungen vor und nach der CuAAC mit N3-RhB dargestellt. Zwischen 450-600 nm wurden zwei deutliche Absorptionsbanden mit einer maximalen Änderung von  $(-1.102 \pm 0.019)^\circ$  bei 588 nm für  $\Delta$  und  $(-0.241 \pm 0.003)^\circ$  bei 557 nm für  $\Psi$  gemessen, die den charakteristischen  $\pi$ - $\pi^*$  Elektronenübergängen in N3-RhB zugeordnet werden können. Bei Betrachtung der reinen experimentellen Daten inkl. Messfehler wird deutlich, mit welcher hohen Präzision Änderungen von  $\Delta$  und  $\Psi$  bestimmt werden können und wie sensitiv die Methode auf die Detektion von selbst geringen Mengen an Farbstoff reagiert.

Als nächstes wurde ein parametrisiertes Oszillatormodell (7.2.2) mit zwei *Gauss*-Oszillatoren angewendet, um aus den ellipsometrischen Winkeln die Schichtdicke, sowie die optischen Konstanten  $k_{\text{eff}}$  und  $n_{\text{eff}}$ , im trockenen Zustand zu erhalten. Ein ähnlicher Ansatz wurde von Burns et. al verwendet, um die Thermochromie von ultradünnen Poly(diacetylen)-Filmen zu studieren<sup>346</sup> und zeigt die Anwendbarkeit eines solchen Modells zur Analyse von dünnen, organischen Filmen mit Absorption-Features im UV/VIS-Bereich. Die aus dem Oszillatormodell resultierenden bzw. generierten Kurven sind in Abb. 9.2 (b) als blaue Linie dargestellt und stimmen mit den experimentellen Daten hervorragend überein (MSE=0.477). Die ermittelten optischen Konstanten als Funktion der Wellenlänge sind in Abb. 9.3 (a) dargestellt und zeigen im Falle von  $k_{\text{eff}}$  die typische Absorptionsbande von N3-RhB [Abb. 9.3 (b)] mit einem Maximum bei 564 nm ( $k_{\text{eff,max}}=0.041$ ) und einer Schulter bei ca. 530 nm.



**Abbildung 9.2** (a) Gemessene ellipsometrische Winkel  $\Psi$  bzw.  $\Delta$  vor (schwarz) und nach (rot) der CuAAC von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mit N3-RhB, sowie (b) deren Differenz (schwarz) im Vergleich mit den aus dem optischen Oszillatormodell generierten  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Werte (blau).



**Abbildung 9.3** (a) Ermittelte optische Konstanten ( $n_{\text{eff}}$  und  $k_{\text{eff}}$ ) der mit N3-RhB funktionalisierten PNiPAAm-Bürste und (b) Vergleich der Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektren (rot) von N3-RhB in Lösung (gestrichelt) und nach Anbindung an eine Alkin-funktionalisierte PNiPAAm-Bürste (durchgezogen).

Die *best-fit*-Ergebnisse der N3-RhB-funktionalisiertem PNiPAAm-Bürste sind in Tab. 9.1 zusammengefasst. Nach der Funktionalisierung zeigte die Oberfläche weiterhin eine sehr geringe Rauheit von 0.5 nm (Anhang A12), ohne das Auftreten von möglichen Aggregaten oder Anzeichen einer Phasenseparationen.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde das System P10E, neben Si-Wafern, parallel auf Quarzglaträgern präpariert und mittels UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie analysiert. In Abb. 9.3 (b) sind die normierten Absorptions- und Emissionsspektren von reinem N3-RhB in Lösung ( $c=2 \cdot 10^{-6}$  M,  $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. gebunden am Bürstensystem P10E (N3-RhB@Alk-PNiPAAm) dargestellt. Während für den reinen Farbstoff in Lösung ein Absorptionsmaximum bei 560 nm auftauchte, konnte für das System N3-RhB@Alk-PNiPAAm eine Rotverschiebung zu 565 nm detektiert werden und bestätigt die Ergebnisse aus dem SE-Experiment. Ein vergleichbarer Effekt konnte in den Fluoreszenzspektren beobachtet werden, in denen reines N3-RhB (in Lösung) eine maximale Emission bei 580.8 nm zeigte, während für den Zustand in gebundener Form eine Verschiebung zu 586 nm auftrat. Es wird davon ausgegangen, dass diese Rotverschiebung von ca. 5 nm unter anderem auf die veränderte Polarität der Umgebung

**Tabelle 9.1** Eigenschaften der Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) vor und nach der CuAAC mit N3-RhB: Schichtdicke (d), effektiver Brechungsindex ( $n_{\text{eff}}$ ), effektiver Extinktionskoeffizient ( $k_{\text{eff}}$ ), mittlerer quadratischer Fehler (MSE) und Oberflächenrauheit ( $R_q$ ).

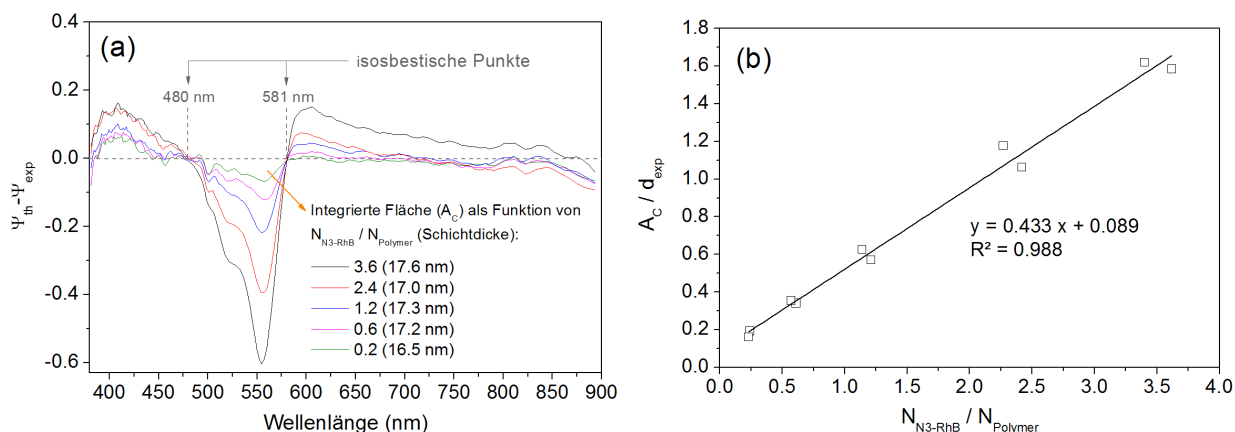
CuAAC mit N3-RhB	d (nm)	$n_{\text{eff}}$ (750 nm)	$k_{\text{eff}}$ (565 nm)	MSE	$R_q$ (nm)
vor	$14.42 \pm 0.01$	1.497	-	0.390	0.4
nach	$14.49 \pm 0.02$	1.515	0.041	0.527	0.5



(Wasser vs. Amidgruppen des Polymers) zurückzuführen ist, wobei hier als entscheidender Faktor die Wechselwirkungen des Farbstoffs mit der Umgebung angesehen werden. Ähnliche Effekte wurden für Rhodamin B gelöst in DMAc oder gebunden an PMAA beobachtet und zeigten Rotverschiebungen von 5 bzw. 9 nm.<sup>347</sup> Im Detail könnten diese Wechselwirkungen vorzugsweise durch N–H– $\pi$ -Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen der Polymerbürste und dem aromatischen System des Rhodaminfarbstoffs hervorgerufen werden. Diese bereits bekannten, meist schwach polaren, attraktiven Amid– $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>348</sup> konnten in Proteinstrukturen<sup>349</sup> und Enzym-Ligand-Bindungen<sup>350</sup> gefunden und durch Kristallstrukturanalyse<sup>349</sup> bzw. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.<sup>351,352</sup> Die Carbonylgruppe in N3-RhB kann prinzipiell als H-Akzeptor für das Stickstoffproton der Amidgruppen in PNiPAAm fungieren, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit dafür sehr gering, da der sterische Barriere (planare Struktur des RhB-Moleküls) zu hoch ist. Neben den beobachteten Verschiebungen der Absorptionsbande des angebundenen Farbstoffs N3-RhB, wurden auch Veränderungen im Quellverhalten der Polymerbürste beobachtet, auf die im Abschnitt 9.3 näher eingegangen wird.

## 9.2 Bestimmung aktiver Alkingruppen auf der Oberfläche

Aufgrund der geringen Flächenkonzentration an potential verfügbaren Alkingruppen in den Polymerbürsten, erfolgte die Bestimmung indirekt über das optische Messsignal des angebundenen Rhodaminfarbstoffs (N3-RhB) nach entsprechender Kalibrierbeziehung. Dafür wurden mehrere Farbstoff/Polymer-Lösungen mit bekannten Stoffmengenverhältnissen ( $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ ) hergestellt, auf PGMA-modifizierte Si-Wafer aufgeschleudert und die erhaltenen Polymerfilme anschließend mittels SE analysiert. Hierbei wurden die gemessenen  $\Psi$ -Werte der Schichten mit Farbstoff von den  $\Psi$ -Werten einer generierten *Cauchy*-Schicht (ohne Absorption) subtrahiert (Anhang A13) und das Flächenintegral zwischen den auftretenden isosbestischen Punkten [Abb. 9.4 (a)] ermittelt. Diese Fläche ( $A_c$ ) entspricht der Absorption des Farbstoffs und steigt, bei konstanten Schichtdicken, linear mit dem  $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ -Verhältnis des Polymerfilms an. Da bei der Präparation der Filme eine gewisse Streuung innerhalb der Serie auftritt und die  $\Psi$ -Werte bei dickeren Schichten ( $\sim 30$  nm) ansteigen, wurden zwei verschiedenen Serien [Abb. 9.4 (a) und A13.1 (b)] präpariert und die errechneten Flächen-integrale auf die entsprechenden Schichtdicken der Proben normiert. Die resultierende Kalibriergerade ist in Abb. 9.4 (b) dargestellt und zeigt deutlich den linearen Zusammenhang, wobei für höhere  $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ -Verhältnisse eine geringe Abweichung auftritt.



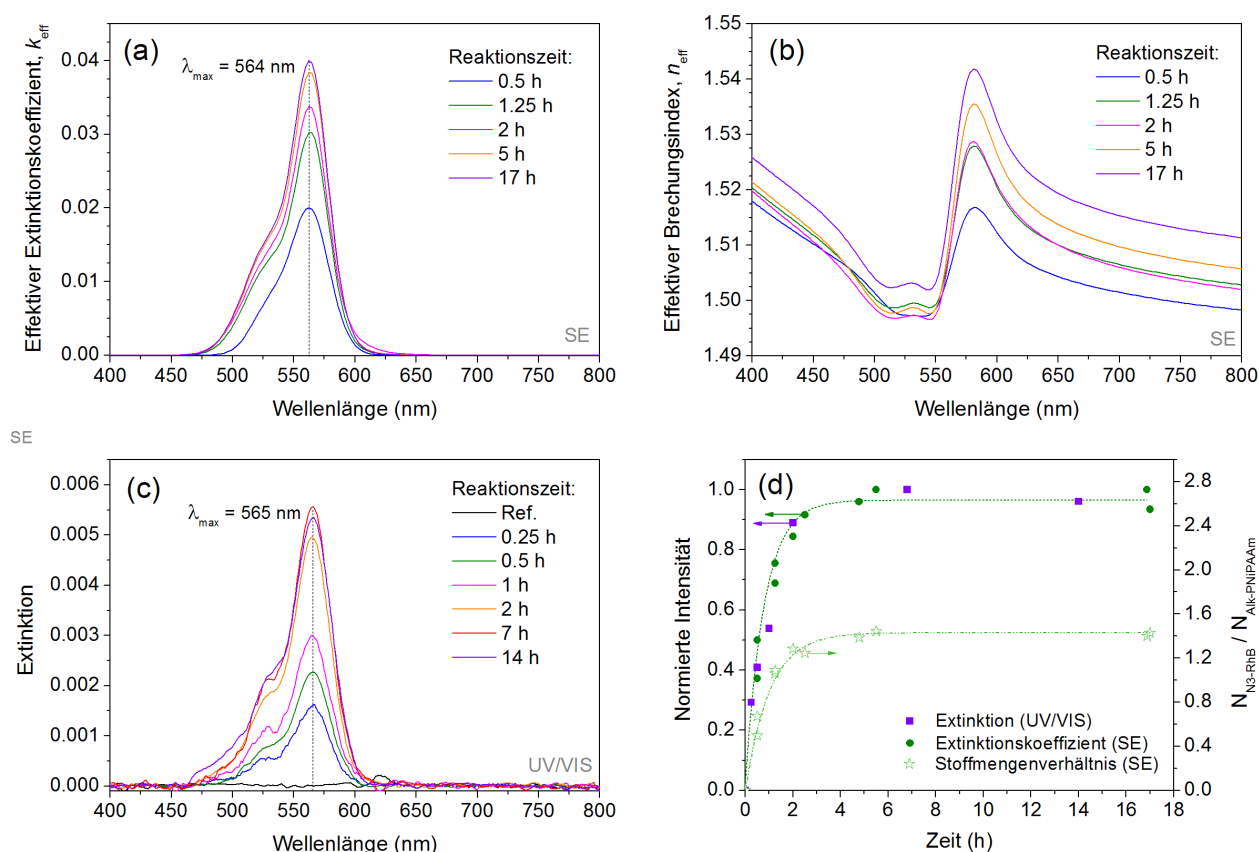
**Abbildung 9.4** (a) Änderung der  $\Psi$ -Werte von präparierten N3-RhB-PNiPAAm-Filmen für unterschiedliche Stoffmengenverhältnisse ( $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ ) und resultierende (b) Kalibrierbeziehung zur Bestimmung des  $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ -Verhältnisses der mit N3-RhB funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten.

Die Bestimmung der  $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ -Verhältnisse erfolgte für die Systeme P10, P10E und P16, wobei im Falle von P10 die CuAAC zeitabhängig für zwei Serien untersucht wurde. Dabei diente die zweite Serie zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Reaktion. Die Ergebnisse aus dem SE-Modell, sowie die ermittelten Verhältnisse sind in Tab. 9.2 zusammengefasst und für die erste Serie von P10 in Abb. 9.5 dargestellt. Zur Validierung der Ergebnisse wurden zusätzlich UV/VIS-Messungen von PNiPAAm-Bürsten auf Quarzglaträgern durchgeführt, die unter analogen Reaktionsbedingungen modifiziert wurden.

In Abb. 9.5 (a) und (c) sind die Extinktionskoeffizienten bzw. Extinktionen als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Zeiten abgebildet und zeigen in beiden Fällen eine zeitliche Zunahme der Absorption. Für den direkten Vergleich wurden die einzelnen Werte auf den Maximalwert normiert und sind in Abb. 9.5 (d) abgebildet. Mit beiden Messmethoden kann ein nahezu identischer, kinetischer Verlauf beobachtet werden, der in den ersten 60 Minuten sehr

**Tabelle 9.2** Eigenschaften von N3-RhB-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten für unterschiedlich lange Reaktionszeiten (CuAAC): Schichtdicke (d), effektiver Brechungsindex für  $\lambda=750$  nm ( $n_{750}$ ), effektiver Extinktionskoeffizient für  $\lambda=564$  nm ( $k_{564}$ ), mittlerer quadratischer Fehler (MSE) und Anzahl der Rhodaminmoleküle pro Polymerkette ( $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ ).

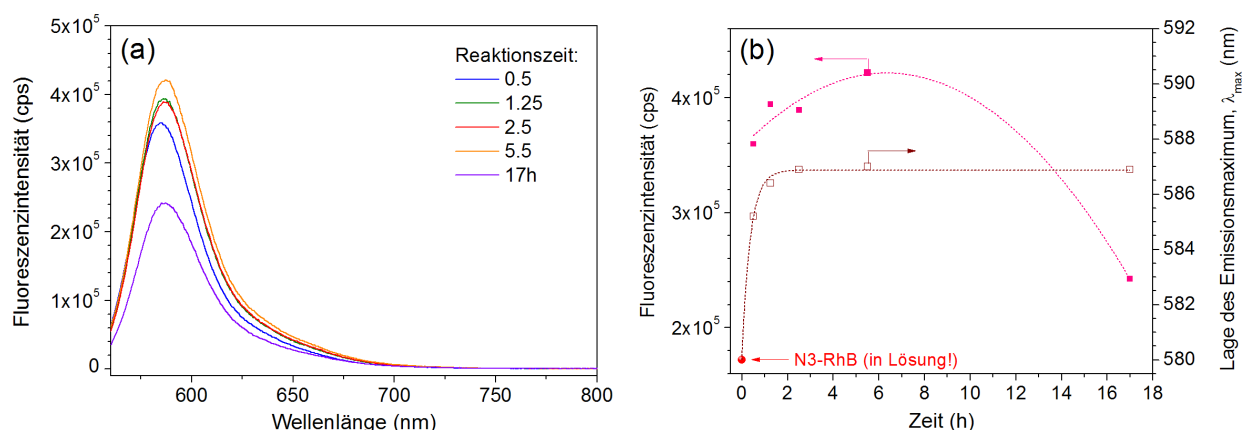
Nr.	$N_{\text{Alk}}$	Zeit (h)	d (nm)	$\sigma$ (nm <sup>-2</sup> )	$n_{750}$	$k_{564}$	MSE	$N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$
P10	3	0.5	12.0	0.17	1.500	0.020	0.467	0.67
		1.25	12.0	0.17	1.504	0.030	0.468	1.06
		2	12.1	0.17	1.504	0.034	0.527	1.29
		5	12.0	0.17	1.516	0.038	0.485	1.39
		17	12.3	0.17	1.513	0.044	0.506	1.40
P10E	3	17	14.5	0.20	1.515	0.041	0.527	1.61
P16	1	17	12.6	0.16	1.509	0.019	0.509	0.58



**Abbildung 9.5** N3-RhB-funktionalisierte PNIPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) präpariert auf (a, b) Si-Wafern und (c) QG-Trägern, im trockenen Zustand: (a) Effektiver Extinktionskoeffizient, (b) effektiver Brechungsindex und (c) Extinktion für unterschiedliche Reaktionszeiten der CuAAC; (d) direkter Vergleich der normierten Intensitäten aus den SE- (grün) und UV/VIS- (violett) Messungen mit nahezu identischem kinetischen Verlauf der CuAAC mit Angabe der ermittelten Anzahl an Rhodaminmolekülen pro Polymerkette.

steil verläuft und bereits nach 30 Minuten in etwa 50 % des Maximalumsatzes erreicht. Nach ca. fünf Stunden geht der Verlauf in ein Plateau über und erreicht ein  $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ -Verhältnis von 1.4, das sich selbst nach 17 Stunden nicht mehr ändert. Da in den Systemen P10/P10E ca. drei Alkingruppen pro Polymerkette vorhanden sind, entspricht dies einer Klickeffizienz von 47 %, wobei dem System P10 nach der Präparation effektiv nur ca. 1.8 Alkingruppen/Polymerkette zur Verfügung stehen (Abschnitt 8.1.3), was einer Effizienz von 78 % entsprechen würde.

Für die Systeme P10E ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) und P16 ( $N_{\text{Alk}}=1$ ) ergaben sich  $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ -Verhältnisse von 1.61 und 0.58 (Tab 9.2). Diese entsprechen einer Klickeffizienz von 54 % und 58 % und liegen mit den Werten von P10 relativ nah beieinander. Interessanterweise erreichte das System P10E mit prinzipiell drei verfügbaren Alkingruppen pro Polymerkette einen nur geringfügig höheren Wert als das System P10, dem nur 1.8 zur Verfügung stehen. Daraus folgt, dass beide Polymerbürstensysteme genügend aktive Alkingruppen auf der Oberfläche anbieten können, um jede Polymerkette zu funktionalisieren ( $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}} > 1$ ). Weiterhin kann auf



**Abbildung 9.6** N3-RhB-funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) präpariert auf Si-Wafer, im trockenen Zustand: (a) Fluoreszenzemissionsspektren für unterschiedliche Reaktionszeiten der CuAAC; (b) Zeitliche Änderung der Fluoreszenzintensitäten und Emissionsmaxima.

die separate TMS-Entschüttung vor dem *grafting to*-Prozess verzichtet werden, da während des Anbindungsprozesses ausreichend viele Alkingruppen erzeugt werden. Im Falle von P16 wird nur jede zweite Polymerbürste funktionalisiert, jedoch wurde auch hier das TMS-geschützte Polymer verwendet, das nach der Präparation aktive Alkingruppen aufweist. Eine separate Entfernung der TMS-Schutzgruppe, mit anschließender Anbindung an ein Substrat, wurde für das System P16 nicht durchgeführt. Daher kann nicht genau gesagt werden, ob eine Steigerung des  $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ -Verhältnisse möglich gewesen wäre.

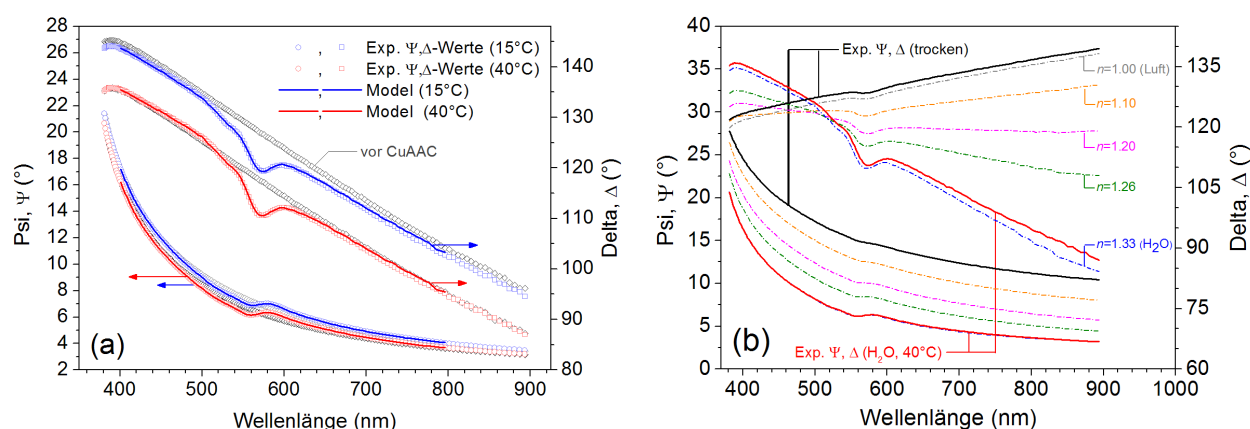
Anschließend wurden die Fluoreszenzsignale der Proben von P10 für verschiedene Zeiten gemessen, zeigten jedoch ein unerwartetes Ergebnis. Mit zunehmender N3-RhB-Konzentration auf der Oberfläche stieg die Fluoreszenzintensität in den ersten 6 Stunden zwar an [Abb. 9.6 (a) und (b)], fiel aber für eine längere Reaktionszeit abrupt ab und zeigte für den Kurvenverlauf keine Übereinstimmung mit den Daten aus UV/VIS- und SE-Messungen. Aufgrund der beobachteten Unterschiede, können mögliche Quenching-Effekte<sup>352</sup> nicht ausgeschlossen werden, wobei nicht geklärt werden konnte, ob diese durch Komplexbildung einzelner Farbstoffmoleküle zu Aggregaten<sup>354</sup> oder durch andere dynamische Prozesse, wie z.B. Resonanzenergietransfer<sup>355</sup> entstehen. Auch sind Acrylamide dafür bekannt, dass sie als Quencher fungieren können und z.B. die Fluoreszenz von Tryptophan innerhalb einer Proteinstruktur beeinflussen.<sup>353</sup> Daher bedarf es weiterer Untersuchungen zur Klärung dieser Effekte. Bei der Analyse der Lage der Emissionsmaxima [Abb. 9.6 (b)] hingegen, konnte ein vergleichbarer Kurvenverlauf beobachtet werden. Hier wurde zwischen 0.5 und 17 Stunden eine Verschiebung von ca. 2 nm detektiert, die bereits nach ca. 4 Stunden einen Maximalwert von 587 nm erreichte. Im Vergleich zum reinen N3-RhB-Farbstoff (in Lösung) ergibt dies eine

Rotverschiebung des Emissionsmaximum von +6.2 nm und liegt damit in der Größenordnung vom Bürstensystem P10E [+5.2 nm, Abb. 9.3 (b)].

### 9.3 Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens

Nach der erfolgreichen Anbindung des Farbstoffs N3-RhB an die bifunktionalisierten PNiPAAm-Bürsten, wurde das temperaturabhängige Schaltverhalten für das in Abschnitt 10.1 diskutierte System P10E mit einer Pfropfungsdichte von  $\sigma = 0.20 \text{ nm}^{-2}$  untersucht. Mit einem  $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ -Verhältnis von 1.6 kann angenommen werden, dass pro Polymerkette mind. ein N3-RhB-Molekül angebunden ist. Sowohl für den gequollenen, als auch kollabierten Zustand wurden die Schichtdicken und optischen Konstanten, sowie der Wassergehalt über ein Gauss-Oszillatormodell (7.2.2) in Kombination mit einem Effektiv-Medium-Ansatz nach Bruggemann (7.2.1), ermittelt.

In Abb. 9.7 (a) sind die gemessenen  $\Delta$ - und  $\Psi$ -Werte, sowie die resultierenden Kurven des SE-Modells für das Bürstensystem *in situ* vor und nach der Funktionalisierung mit N3-RhB bei 15 °C und 40 °C dargestellt. Für beide Temperaturen ist die Absorptionsbande des Farbstoffs deutlich zu erkennen und zeigt darüber hinaus, im Vergleich zur trockenen Schicht, eine Zunahme des Messsignals in diesem Bereich. Dabei wird für  $\Delta$  und  $\Psi$  eine maximale Änderung von  $(-7.187 \pm 0.102)^\circ$  und  $(-0.512 \pm 0.005)^\circ$  detektiert, was einer Erhöhung um den Faktor  $\sim 7$  bzw.  $\sim 2$  entspricht. Diese Verstärkung des Farbstoffsignals hat ihre Ursache in dem Wechsel



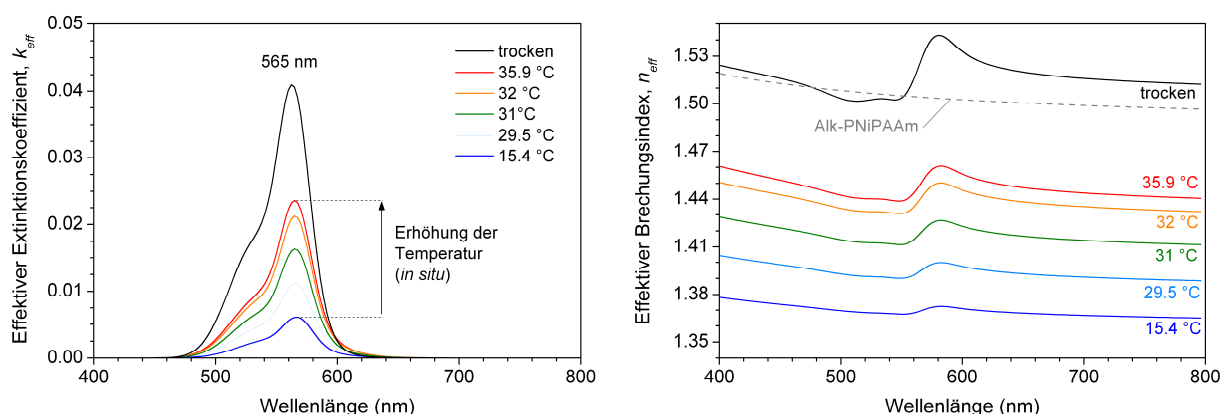
**Abbildung 9.7** (a) *In situ* gemessene ellipsometrische Winkel  $\Psi$  bzw.  $\Delta$  (offene Symbole) für 15 °C (blau) und 40 °C (rot) vor (grau) und nach der CuAAC von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mit N3-RhB, sowie die aus dem optischen Oszillatormodell generierten  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Werte (durchgezogene Linie). (b) Simulation der  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Werte (gestrichelte Linien) der N3-RhB-modifizierten PNiPAAm-Bürste für verschiedene Umgebungen (durch Variation des Brechungsindex  $n$ ).

des umgebenden Mediums (Luft zu Wasser), das die Charakteristik des reflektierten, polarisierten Lichts beeinflusst. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die  $\Delta$ - und  $\Psi$ -Werte der trockene N3-RhB-modifizierten PNiPAAm-Bürste für verschiedene Umgebungen, durch Variation des Brechungsindex ( $n_{\text{Umgebung}} = 1.00-1.33$ ), simuliert und sind in Abb. 9.7 (b) dargestellt. Hier kann deutlich die Verstärkung der Amplituden- und Phasenveränderungen ( $\Psi$  und  $\Delta$ ) durch sukzessive Erhöhung von  $n_{\text{Umgebung}}$  beobachtet werden. Für  $n_{\text{Umgebung}}=1.33$  (Wasser) werden sogar Werte erreicht, die mit den experimentellen  $\Delta$ - und  $\Psi$ -Werten der Schicht *in situ* bei 40 °C vergleichbar sind. Diese Kontrastverstärkung des Signals, speziell für  $\Delta$ , das sehr sensitiv auf Änderungen in der Schichtdicke reagiert, könnte für die Untersuchung von Wechselwirkungsprozessen an der Wasser-Polymerbürsten-Grenzschicht, z.B. mit Molekülen oder Nanopartikeln, genutzt werden und bietet daher großes Potential als wässriges Sensorsystem, das auch unter physiologischen Bedingungen eingesetzt werden kann. Ein ähnlicher Effekt wurde von Nejadnik und Garcia genutzt, um die Sensitivität ellipsometrischer Messungen bei der Adsorption von Proteinen zu steigern.<sup>356</sup> Dafür verwendeten sie einen Coomassie-Farbstoff, der ausschließlich mit den adsorbierten Proteinen reagierte und in der ellipsometrischen Analyse zu einer Verstärkung der Sensitivität um den Faktor 2.5 führte.

Die *best-fit*-Ergebnisse des N3-RhB-funktionalisierten Bürstensystems P10E sind in Tab. 9.3 zusammengefasst und die ermittelten, optischen Konstanten als Funktion der Wellenlänge in Abb 9.8 für verschiedenen Temperaturen dargestellt. Im Falle von  $k_{\text{eff}}$  [Abb. 9.8 (a)] konnte erneut die typische Absorptionsbande von N3-RhB mit einem Maximum bei 565 nm und einer Schulter bei ca. 530 nm beobachtet werden, wobei die Intensität der Bande *in situ* verringert ist und scheinbar mit der Temperatur variiert, aber zu keiner Zeit den Wert der trockenen Schicht

**Tabelle 9.3** Eigenschaften von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten vor und nach der CuAAC mit N3-RhB, in trockenem Zustand und *in situ*: Schichtdicke (d), effektiver Brechungsindex für ( $n_{\text{eff}}$ ), effektiver Extinktionskoeffizient ( $k_{\text{eff}}$ ), Wassergehalt in der Schicht (H<sub>2</sub>O) und mittlerer quadratischer Fehler (MSE).

P10E	Bedingung	d (nm)	$n_{\text{eff}}$ (750 nm)	$k_{\text{eff}}$ (565 nm)	H <sub>2</sub> O (vol%)	MSE
vor CuAAC	trocken	14.42 ± 0.01	1.497	-	-	0.390
	<i>in situ</i> (15 °C)	78.55 ± 0.24	1.359	-	81.9 ± 0.4	0.665
	<i>in situ</i> (40 °C)	23.04 ± 0.11	1.436	-	36.2 ± 0.3	0.495
nach CuAAC	trocken	14.49 ± 0.02	1.515	0.041	-	0.527
	<i>in situ</i> (15 °C)	70.73 ± 0.08	1.366	0.006	80.4 ± 0.4	0.494
	<i>in situ</i> (40 °C)	22.32 ± 0.07	1.441	0.024	35.3 ± 0.4	0.409

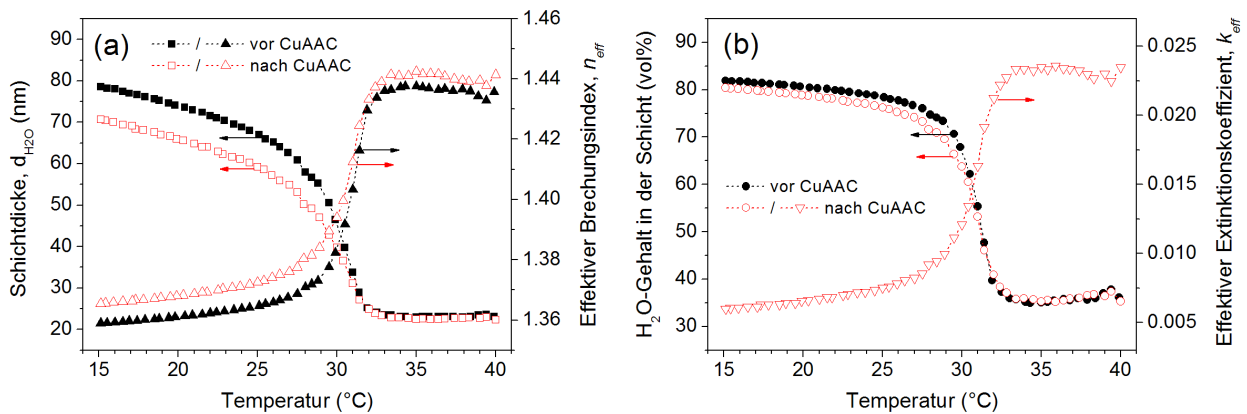


**Abbildung 9.8** Variation des (a) effektiven Extinktionskoeffizienten und (b) effektiven Brechungsindex der N3-RhB-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) mit der Temperatur (*in situ*), wobei die Änderungen mit dem variierenden Wassergehalt in der Schicht verknüpft sind.

( $k_{\text{eff}}=0.041$ ) erreicht. Der effektive Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  des Bürstensystems [Abb. 9.8 (b)] zeigt in allen Fällen Kramers-Kronig-Konsistenz.

Die gequollene Schichtdicke  $d_{\text{H}_2\text{O}}$  und Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  des Bürstensystems P10E vor und nach der CuAAC mit N3-RhB sind in Abb. 9.9 (a) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die mit Farbstoff funktionalisierte PNiPAAm-Bürste zeigte mit 31 °C keine Änderung der kritischen Temperatur [Abb. A14.2 (b)]. Im gequollenen Zustand wurde bei 15 °C eine Reduzierung der Schichtdicke von 78.6 nm auf 70.7 nm (-10 %) bzw. des Quellungsgrads von 5.4 auf 4.8 ermittelt. Der effektive Brechungsindex erhöhte sich von 1.359 auf 1.366 und zeigte, wie der Schichtdickenverlauf, unterhalb von  $T_c$  äquidistante Abstände. Oberhalb der kritischen Temperatur traten keine signifikanten Änderungen von  $d_{\text{H}_2\text{O}}$  oder  $n_{\text{eff}}$  auf. In Abb. 9.9 (b) sind der Wassergehalt in der Schicht und effektive Extinktionskoeffizient bei  $\lambda=565$  nm als Funktion der Temperatur dargestellt. Diese Gegenüberstellung verdeutlicht, warum sich nicht nur  $n_{\text{eff}}$ , sondern auch  $k_{\text{eff}}$  ändert. Das SE-Modell, aus dem die Daten des Bürstensystems extrahiert werden, umfasst letztlich drei Komponenten: Polymer, Farbstoff und Wasser. Dabei ist Wasser, die einzige Komponente, die während des Schaltvorgangs variiert, da die Menge an Polymer und Farbstoff konstant ist. Somit werden die optischen Eigenschaften des Bürstensystems innerhalb dieses Prozesses letztlich nur von der Wassermenge im System beeinflusst. Als Konsequenz des hohen Wassergehalts von 80 % bei 15 °C, nehmen  $k_{\text{eff}}$  und  $n_{\text{eff}}$  niedrigere Werte an und steigen umgekehrt mit Zunahme der Temperatur (Abnahme des Wassergehalts) wieder an (Abb. 9.9). Nach der CuAAC wurde im gequollenen Zustand (15 °C) eine Abnahme des Wassergehalts von 1.5 vol% ermittelt, wobei sich der Wert kurz vor Erreichen der kritischen Temperatur auf 4 vol% (30 °C) erhöhte. Oberhalb von  $T_c$  traten keine Unterschiede auf. Der verringerte Wassergehalt im Bürstensystem unterhalb 31 °C steht in

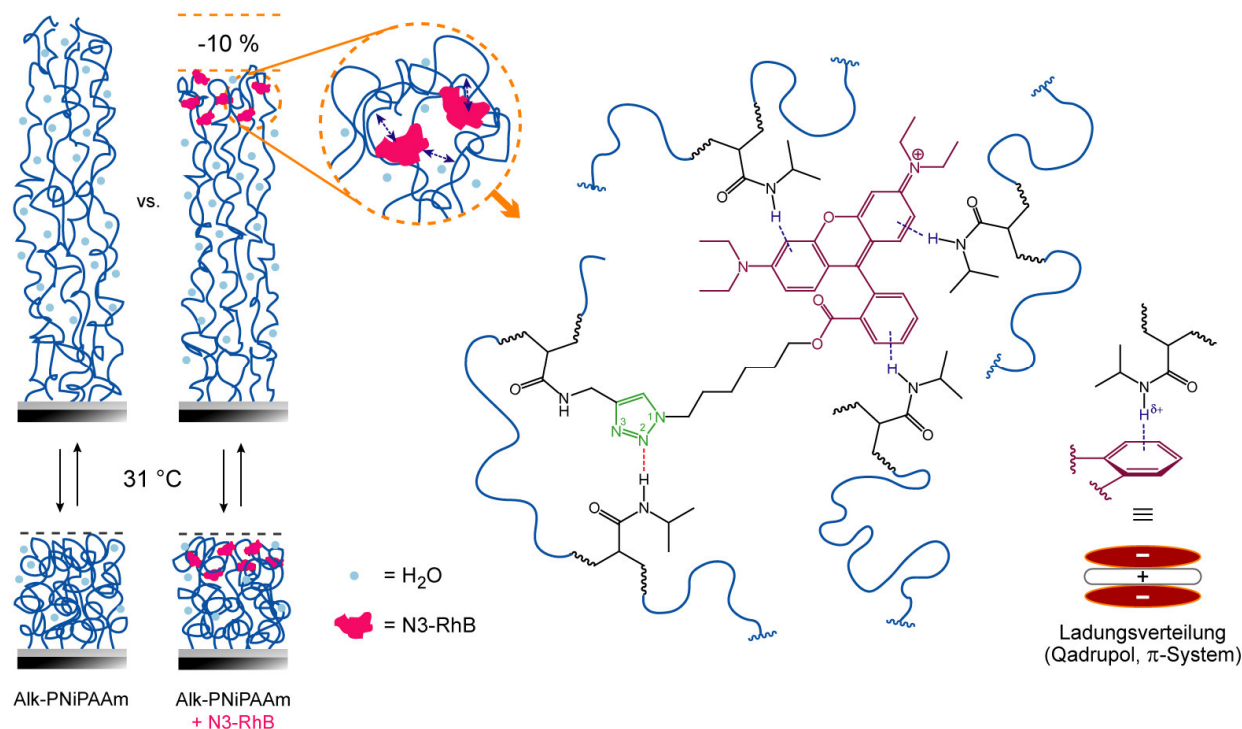




**Abbildung 9.9** Temperaturabhängiges Schaltverhalten der Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $N_{alk}=3$ ) vor und nach der CuAAC mit N3-RhB in Bezug auf (a) die Schichtdicke und den effektiven Brechungsindex, sowie (b) den Wassergehalt in der Schicht und effektiven Extinktionskoeffizienten.

direkter Beziehung zu der reduzierten Schichtdicke, die durch Ausbildung von N–H– $\pi$ -Wasserstoffbrücken der Polymerbürste mit den angeordneten N3-RhB-Molekülen (Abb. 9.10) hervorgerufen sein könnte. Möglich wird diese Form der Wechselwirkung durch die Ausbildung einer Quadrupol-Ladungsverteilung des aromatischen  $\pi$ -Systems<sup>348</sup> des Farbstoffs, das mit den partiell positiv geladenen Wasserstoffatomen der Amidgruppe in PNiPAAm wechselwirkt. Die Stärke dieser Wechselwirkung im Vakuum ( $\sim 4\text{--}16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ist vergleichbar mit der einer konventionellen Wasserstoffbrückenbindung ( $\sim 8\text{--}28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).<sup>348</sup> Daher bestand die Annahme, dass die N–H– $\pi$ -Wasserstoffbrücken während der Heiz-/Kühlzyklen auseinander brechen, durch stabilere N–H–O-Wasserstoffbrücken mit Wassermolekülen ersetzt werden und so die ursprüngliche, gequollene Schichtdicke wieder hergestellt wird. Jedoch zeigten sich für beide Messzyklen gleiche Heiz- und Kühlkurven (Anhang A14), weshalb zusätzliche, sterische Effekte bei der Analyse in Betracht gezogen wurden. Es wird zugrundegelegt, dass die N3-RhB-Moleküle innerhalb der Polymerbürste auf eine gewisse Art und Weise fixiert sind. Diese Fixierung (Abb. 9.10, gelber Kreis) führt zu einer Konformationsbarriere der beteiligten Kettensegmente und somit zu einer beeinträchtigten Mobilität in dem Bereich mit N3-RhB-Molekülen. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass dieser Bereich sich in der Nähe des freien Endes der gestreckten Polymerbürste befindet und der restliche Teil des Bürstensystems nicht beeinflusst wird. Diese Annahme wird durch den allgemeinen Kurvenverlauf in Abb. 9.9 (a) unterstützt, der für das Bürstensystem vor und nach der CuAAC mit N3-RhB einen ähnlichen Trend zeigt. Neben den möglichen N–H– $\pi$ -Wasserstoffbrücken, können zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffatomen (N2 und N3) des Triazolrings und der Amidgruppe<sup>357</sup> auftreten (Abb. 9.10) und zur Stabilisierung des N3-RhB-Moleküls innerhalb der Polymerketten beitragen könnten.





**Abbildung 9.10** Erklärungsansatz (schematische Darstellung) bzgl. der reduzierten Schichtdicke (*in situ*) der mit N3-RhB Alkin funktionalisierten PNIPAAm-Bürste und damit verbundene mögliche Wechselwirkungen zwischen den Amidgruppen der Polymerbürste und den kovalent angebundenen N3-RhB-Molekülen.

Im kollabierten, stärker hydrophoben, Zustand (oberhalb von 31 °C) sind die N3-RhB-Moleküle in das Bürstensystem so gut eingebettet, dass keine signifikanten Änderungen der Schichtdicke detektiert werden konnten.

## 9.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch Anwendung der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) wurde die Aktivität und gleichzeitig freie Verfügbarkeit der Alkingruppen an den Kettenenden der funktionalisierten PNIPAAm-Bürsten untersucht. Als Marker für die freien Alkingruppen wurde der Azid-modifizierte Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin B (N3-RhB) verwendet und die physikochemischen Eigenschaften von N3-RhB-modifizierten Polymerbürsten erstmalig mittels spektroskopischer Ellipsometrie (SE) analysiert.

Zur Bestätigung der Ergebnisse wurden parallel UV/VIS- und Fluoreszenzmessungen durchgeführt, wobei selbst geringe Mengen an Farbstoff mit hoher Präzision detektiert werden konnten.

Die SE-Analyse der optischen Konstanten  $k_{\text{eff}}$  und  $n_{\text{eff}}$  der Bürstensysteme zeigte im trockenen Zustand im Falle von  $k_{\text{eff}}$  die typische Form der Absorptionsbande von N3-RhB mit

einem Maximum bei 564 nm ( $k_{\text{eff,max}}=0.041$ ) und einer Schulter bei ca. 530 nm. Während für den reinen Rhodaminfarbstoff in Lösung ein Absorptionsmaximum bei 560 nm auftauchte, wurde für die N3-RhB-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mittels UV/VIS ebenfalls eine Rotverschiebung zu 565 nm detektiert und sicherte damit die Ergebnisse aus dem SE-Experiment. Ein vergleichbarer Effekt konnte in den Fluoreszenzspektren beobachtet werden, in denen eine Verschiebung von 580.8 nm für den reinen Farbstoff in Lösung zu 586 nm für die angebundene Form auftrat. Diese Rotverschiebung von ca. 5 nm wurde auf Wechselwirkungen des Farbstoffs mit der veränderten Umgebung (Wasser vs. Polymer) zurückgeführt, die durch N–H– $\pi$ -Wasserstoffbrücken, zwischen den Amidgruppen der Polymerbürste und dem aromatischen System des Rhodaminfarbstoffs, hervorgerufen werden können.

Die Anzahl an potentiell verfügbaren Alkylgruppen auf der Oberfläche, wurde für funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten mit 1 bzw. 3 Alkylgruppen pro Kette untersucht und über das  $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ -Verhältnis nach entsprechender Kalibrierbeziehung bestimmt. Weiterhin wurde eine zeitabhängige Analyse der CuAAC-Reaktion mittels SE und UV/VIS durchgeführt und ergab in beiden Fällen einen nahezu identischen, kinetischen Verlauf. Es zeigte sich, dass bereits nach 30 Minuten ~50 % des Maximalumsatzes erreicht wurde, die Reaktion nach ca. fünf Stunden in ein Plateau überging und selbst nach 17 Stunden keine Änderung mehr eintrat. Dabei wurde ein  $N_{\text{N3-RhB}}/N_{\text{Polymer}}$ -Verhältnis von 1.4 und 1.6 für die Bürstensysteme mit  $N_{\text{Alk}}=3$  ermittelt und entspricht einer *Click*-Effizienz von 47 % bzw. 54 %. Für das System mit  $N_{\text{Alk}}=1$  ergab sich ein Wert von 0.6 (58%). Somit bieten die funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mit  $N_{\text{Alk}}=3$  genügend aktive Alkylgruppen auf der Oberfläche an, damit jede Polymerkette via CuAAC funktionalisiert werden kann.

Mit zunehmender N3-RhB-Konzentration auf der Oberfläche stieg auch die Fluoreszenzintensität in den ersten sechs Stunden an, fiel aber für längere Reaktionszeiten abrupt ab und zeigte im Kurvenverlauf keine Übereinstimmung mit den Daten aus UV/VIS- und SE-Messungen. Aufgrund der beobachteten Unterschiede, konnten daher mögliche Fluoreszenzlöschungseffekte nicht ausgeschlossen werden, wobei nicht geklärt werden konnte, ob diese durch Komplexbildung einzelner Farbstoffmoleküle zu Aggregaten oder durch andere Prozesse (z.B. interne Konversion) entstehen. Im Kontrast dazu zeigte die veränderte Lage der entsprechenden Emissionsmaxima einen vergleichbaren Kurvenverlauf mit einer maximalen Rotverschiebung von +6.2 nm.

Die Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens der N3-RhB-modifizierten PNiPAAm-Bürsten wurde mittels SE über ein Gauss-Oszillatormodell in Kombination mit einem Effektiv-Medium-Ansatz nach Bruggemann analysiert. Auch bei der *in situ*-Messung konnte die typische Absorptionsbande von N3-RhB mit einem Maximum bei 565 nm und einer

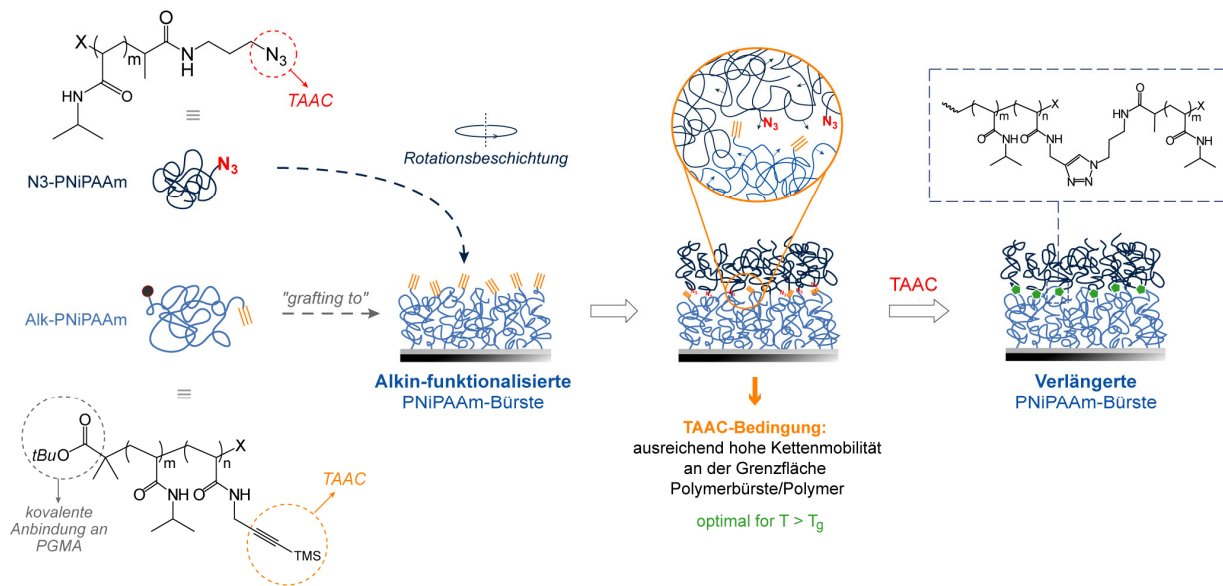
Schulter bei ca. 530 nm beobachtet werden. Im gequollenen Zustand wurde bei 15 °C eine Reduzierung der Schichtdicke von 78.6 nm auf 70.7 nm (-10 %) bzw. des Quellungsgrades von 5.4 auf 4.8 festgestellt. Dabei zeigte der Schichtdickenverlauf unterhalb der kritischen Temperatur äquidistante Abstände, während oberhalb von  $T_c$  keine signifikanten Änderungen auftraten. Der verringerte Wassergehalt im Bürstensystem unterhalb 31 °C steht in direkter Beziehung zu der reduzierten Schichtdicke, bedingt durch das Auftreten möglicher N–H– $\pi$ -Wasserstoffbrücken der Polymerbürste mit den angebundenen N3-RhB-Molekülen. Es wird von einer Art Fixierung der N3-RhB-Moleküle innerhalb der Polymerbürste ausgegangen, die zu einer Konformationsbarriere der beteiligten Kettensegmente führt und damit das Quellverhalten beeinflusste. Neben den möglichen N–H– $\pi$ -Wasserstoffbrücken werden zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffatomen des Triazolrings mit der Amidgruppe in Betracht gezogen, die zur Stabilisierung des N3-RhB-Moleküls innerhalb der Polymerketten beitragen. Im kollabierten, stärker hydrophoben, Zustand (oberhalb von 31 °C) sind die N3-RhB-Moleküle in das Bürstensystem so gut eingebettet, dass keine signifikanten Änderungen der Schichtdicke ermittelt werden konnte.



## 10. Kettenverlängerung von PNiPAAm-Bürsten

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die freien Alkingruppen der funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten uneingeschränkte Aktivität besitzen und mittels CuAAC mit einem entsprechenden Azid-funktionalisierten Partner reagieren können. Zur Erweiterung des Anwendungsspektrums dieser neuartigen Bürstensysteme, wurde die Möglichkeit der Kettenverlängerung dieser Polymerbürsten mit dem Azid-endfunktionalisierten N3-PNiPAAm (P2, Abb. 10.1) untersucht. Mit dieser sehr eleganten Methode lässt sich nicht nur der Nachteil der limitierten Pfropfungsdichte der grafting-to-Methode überwinden, sondern zeitgleich auch eine signifikante Verbesserung des temperatursensitiven Schaltverhaltens erzielen.

Da die in der Arbeit synthetisierten Polymere alle eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) größer als 140 °C besitzen, wurde die Anwendung der thermischen Azid-Alkin-Cycloaddition (TAAC) in Betracht gezogen, da diese typischerweise nur bei erhöhten Temperaturen optimal abläuft.<sup>215,358,359</sup> Diese Art der Reaktion, besser bekannt als 1,3-dipolare Cycloaddition oder Huisgen-Cycloaddition,<sup>194</sup> hat den Vorteil, dass sie weder Katalysator noch Lösungsmittel benötigt und unter normalen, atmosphärischen Bedingungen durchführbar ist.<sup>215</sup> Allerdings verläuft die Reaktion, wie bereits erwähnt, nur bei erhöhten Temperaturen ( $T > 70$  °C) und ergibt oftmals Mischungen zweier Regioisomere (Abb. 2.7).<sup>360</sup> Bei der Kettenverlängerung von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten erübrigen sich die aufgeführten Nachteile bzw. sind von Vorteil, da hohe Temperaturen ( $T > T_g$ ) notwendig sind, um eine ausreichend hohe Kettenmobilität an der Grenzfläche Polymerbürste/Polymer (Abb. 10.1) gewährleisten zu können. Denn nur so ist die Wahrscheinlichkeit hoch genug, dass ausreichend viele Azidgruppen auf Alkingruppen treffen und mit einander reagieren.

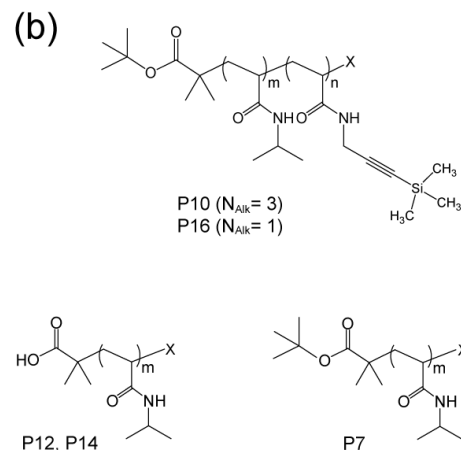
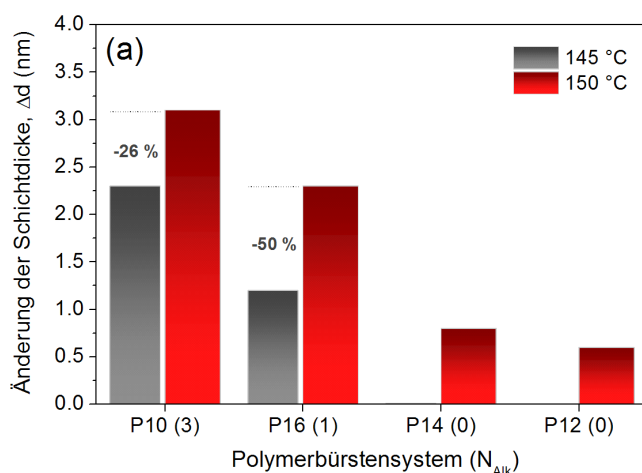


**Abbildung 10.1** Schematische Darstellung der Strategie der Kettenverlängerung von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mit Azid-endfunktionalisiertem PNiPAAm (N3-PNiPAAm) mit Hilfe der thermischen Alkin-Azid-Cycloaddition (TAAC).

Die Anbindung an die Polymerbürste muss nicht zwingend regioselektiv ablaufen, wobei die Vermutung besteht, dass sich aus sterischen Gründen hauptsächlich das 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole bilden wird.

In der Materialwissenschaft konnte die TAAC bereits erfolgreich angewandt werden, um Alkin-funktionalisierte Oberflächen mit Azid-funktionalisiertem PMMA zu modifizieren und über verschiedene Alkin-Linker quervernetzen.<sup>361</sup> Auch PS-Filme mit sowohl Azid-, als auch Alkin-funktionalisierten Seitenketten wurden via TAAC miteinander quervernetzt und konnten nachträglich noch funktionalisiert werden. Parallel dazu konnte ein Zusammenhang zwischen dem Vernetzungsgrad und der Kettenmobilität gefunden werden, wodurch die Vernetzung letztlich temperaturabhängig gesteuert werden konnte.<sup>215</sup>

Die Möglichkeit der Kettenverlängerung mittels TAAC wurde im Rahmen der Arbeit für die Alkin-funktionalisierten Polymerbürstensysteme P10 und P16 mit einer unterschiedlichen Anzahl an Alkingruppen ( $N_{\text{Alk}}$ ) pro Kette untersucht und wird in den folgenden Abschnitten diskutiert. Im Anschluss erfolgt eine Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens des Bürstensystems P10 nach Kettenverlängerung mit N3-PNiPAAm (P2). Das *nicht*-funktionalisierte Polymerbürstensystem P14 diente bei den Experimenten als Kontrollsystem ohne Alkingruppen.



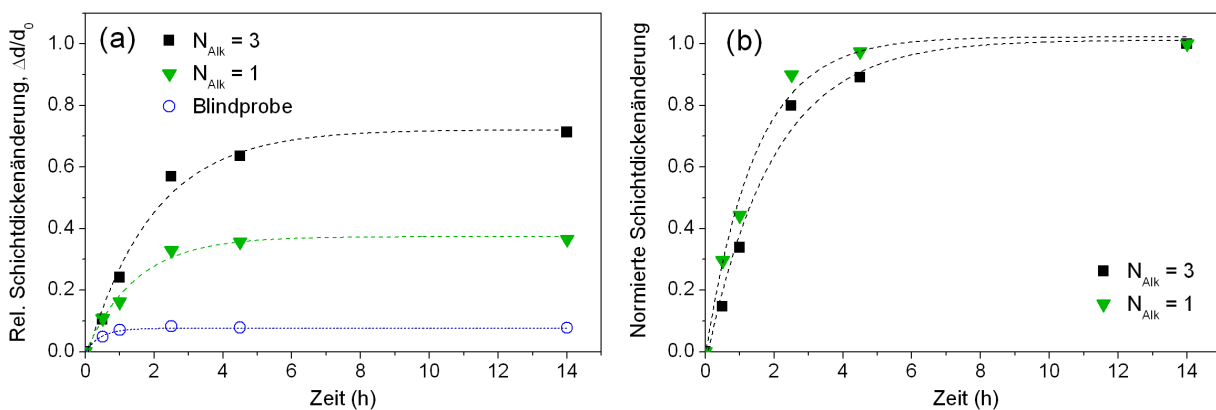
**Abbildung 10.2** (a) Änderung der Schichtdicken von Alkin- (P10, P16) und nicht- (P14, P12) funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten nach der TAAC mit N3-PNiPAAm bei 145°C (grau) und 150°C (rot); (b) Strukturformeln der verwendeten funktionalisierten PNiPAAm-Polymere.

In Vorversuchen [Abb. 10.2 (a)] mit den Systemen P10, P16 und P14 zeigte sich, dass die Wahl der richtigen Reaktionstemperatur für die TAAC letztlich vom Tg der beteiligten Polymere (140–143 °C) abhängt und ca. 7–10 °C höher gewählt werden sollte, um eine ausreichend hohe Kettenmobilität an der Grenzfläche zwischen Polymerbürste und „freiem“ Polymer (Abb. 10.1) gewährleisten zu können. Zwar wurde auch bei 145 °C eine Zunahme der Schichtdicke detektiert, jedoch fiel diese im Fall von P10/P16 mit 26–50 % geringer aus. Erstaunlicherweise zeigte das Kontrollsystem P14 ebenso eine geringe Änderung der Schichtdicke von 0.8 nm (6 %) bei 150 °C, während bei 145 °C keine Zunahme zu sehen war. Wie bereits in Abschnitt 8.1.2 erwähnt, kann das N3-PNiPAAm im grafting-to-Prozess mit PGMA reagieren und Polymerbürsten ausbilden. Aufgrund des geringeren Molekulargewichts von dem Polymer P2 ( $M_N = 35\,000$  g/mol) gegenüber P14 ( $M_N = 48\,900$  g/mol) ist es weiterhin denkbar, dass die Diffusionsbarriere für P2 innerhalb der P14-Polymerbürste ( $\sigma = 0.17$  nm<sup>2</sup>) etwas geringer ausfällt und somit eine mögliche Anbindungsreaktion begünstigt. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das Alkin-funktionalisierte Bürstensystem P10 ( $d = 12.4$  nm,  $\sigma = 0.17$  nm<sup>2</sup>) mit dem COOH-endfunktionalisiertem PNiPAAm P12 ( $M_N = 44\,500$  g/mol) beschichtet und bei 150 °C für 5.5 h getempert. Nach entsprechender Extraktion zeigte sich eine Zunahme der Schichtdicke um 0.6 nm (5 %) und bestätigte diese Annahme. Da in diesem Fall das Molekulargewicht des aufgeschleuderten Polymers (P12) und das der Polymerbürste (P10) vergleichbar war und trotzdem eine ähnliche Änderung stattfand, wird davon ausgegangen, dass die deutlich längere Reaktionszeit von 5.5 h (vgl. 1 h) ebenfalls einen Einfluss hatte.

## 10.1 Einfluss der Alkingruppenkonzentration auf der Oberfläche

Die Konzentration an Alkingruppen auf der Oberfläche bzw. im Polymerbürstensystem kann prinzipiell auf zwei Arten variiert werden. Entweder durch die Anzahl an funktionellen Gruppen innerhalb der Polymerkette (via Polymersynthese) oder durch die Anzahl an Alkin-funktionalisierten Polymerketten auf der Oberfläche (via Polymerbürstenpräparation).

In Abb. 10.3 (a) sind für die untersuchten Bürstensysteme P10, P10E, P16 und P14 die relativen Schichtdickenänderungen ( $\Delta d/d_0$ ) als Funktion der Zeit dargestellt. Hier zeigt sich, dass die TAAC nicht nur erfolgreich auf die Alkin-funktionalisierten Polymerbürsten angewendet werden konnte, sondern auch durch die Anzahl der Alkingruppen innerhalb der Polymerkette, sowie durch die Reaktionszeit beeinflusst werden kann. Für das Bürstensystem P10 mit  $N_{\text{Alk}}=3$  konnte eine max. Änderung der Schichtdicke um +71 % ( $\Delta d=9.6$  nm) erzielt werden, während das System P16 ( $N_{\text{Alk}}=1$ ) und die Blindprobe einen Maximalwert von +37 % ( $\Delta d=5.2$  nm) bzw. +7 % ( $\Delta d=0.8$  nm) aufwiesen (Tab. 10.1). In beiden Fällen ( $N_{\text{Alk}}=3$  und 1) erreichte die Reaktion bereits nach ca. 5 Stunden ihr Sättigungsniveau [Abb. 10.3 (b)]. Bis zu diesem Punkt jedoch, konnte ein relativ konstanter Unterschied von ca. 10 % im kinetischen Verhalten beider Systeme beobachtet werden, der für das System P16 ( $N_{\text{Alk}}=1$ ) eine geringfügig schnellere Reaktion zeigte. Hieraus lässt sich schließen, dass die Anzahl der Alkingruppen pro Polymerkette und der damit verbundene sterische Anspruch als eine Art selbstlimitierender Effekt während der TAAC wirken. Darüber hinaus ist ein zusätzlicher Beitrag der verbliebenen TMS-Schutzgruppen (ca. 40 %) in der Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste P10 ( $N_{\text{Alk}}=3$ )



**Abbildung 10.3** Einfluss der Anzahl an Alkingruppen pro Kette ( $N_{\text{Alk}}$ ) auf die Kettenverlängerung von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mit N3-PNiPAAm via TAAC: (a) relative und (b) normierte Schichtdickenänderung als Funktion der Zeit.



**Tabelle 10.1** Eigenschaften von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten vor und nach der Kettenverlängerung mit N3-PNiPAAm (P2) via TAAC: Anzahl der Alkingruppen pro Kette ( $N_{\text{Alk}}$ ), Molmasse der verwendeten Polymere ( $M_N$ ), Pfropfungsdichte ( $\sigma_0$ ), Ausgangsschichtdicke ( $d_0$ ), Schichtdicke nach der TAAC ( $d_{\text{TAAC}}$ ), Schichtdickenänderung ( $\Delta d$ ) und Pfropfungsdichte des angebundenen N3-PNiPAAm ( $\sigma_{P2}$ ).

Nr.	$N_{\text{Alk}}$	$M_N$ (g/mol)	$\sigma_0$ (nm <sup>-2</sup> )	$d_0$ (nm)	$d_{\text{TAAC}}$ (nm)	$\Delta d$ (nm)	$\sigma_{P2}$ (nm <sup>-2</sup> )
P10	3	48 300	0.18	13.4	23.0	9.6	0.18
P16	1	51 300	0.18	14.2	19.4	5.2	0.10
P14	-	48 900	0.17	12.8	13.6	0.8	0.02

denkbar, der sich auf die Kettenmobilität an der Grenzfläche Polymerbürste/Polymer (Abb. 10.1) auswirkt. Da die TAAC, analog zum *grafting to*-Prozess, bei 150 °C durchgeführt wird, können auch in diesem Fall erneut weitere TMS-Schutzgruppen thermisch abgebaut werden, die zu „freien“ Alkingruppen führen, die mit N3-PNiPAAm (P2) reagieren können. Unter den hier vorliegenden Bedingungen, wäre aber auch eine Reaktion der TMS-geschützten Alkingruppen mit P2 denkbar.<sup>215</sup> Das Kontrollexperiment (Blindprobe) mit dem *nicht*-funktionalisierten Polymerbürstensystem P14 zeigte durchweg eine Schichtdickenänderung von ca. 7 % und kann, wie bereits im Vorfeld erwähnt, durch ein mögliches *grafting to*-Verhalten von P2 erklärt werden. Zusätzlich wurde die Oberflächenmorphologie von dem System P10 direkt vor der TAAC mit N3-PNiPAAm und nach einer Reaktionszeit von einer und 14 h mittels AFM untersucht (siehe Anhang A23). Dabei zeigte sich in allen Fällen eine sehr homogene Oberfläche mit jeweils geringer Rauheit ( $R_q=0.4$  nm) und ohne das Auftreten von Phasenseparation oder sonstigen Entmischungseffekten.

Ausgehend von den maximalen Schichtdickenänderungen ( $\Delta d$ ), wurden die Pfropfungsdichten des angebundenen N3-PNiPAAm ( $\sigma_{P2}$ ) berechnet (Gl. 10.1) und sind in Tab. 10.1 mit angegeben. Interessanterweise wird im Fall von P10 exakt die gleiche Packungsdichte erreicht, was zu der Schlussfolgerung führt, dass jede P10-Polymerkette mit P2 verlängert wurde ( $\sigma_0=\sigma_{P2}$ ).

$$\sigma_{P2} = \frac{N_A \cdot \Delta d \cdot \rho_{\text{PNiPAAm}}}{M_{P2}} \quad (10.1)$$

Rein theoretisch könnte auch eine weitere P2-Kette an P10 ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) anbinden, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit dafür in diesem Fall sehr gering, da eine hohe Konzentration an Alkingruppen pro Einheitsfläche vorliegt. Das heißt, nach Anbindung der 1. P2-Kette (Primärkette) wird die Diffusion weiterer „freier“ P2-Ketten (Sekundärketten) zu derselben P10-Kette durch benachbarte Primärketten innerhalb der Grenzfläche Polymerbürste/Polymer

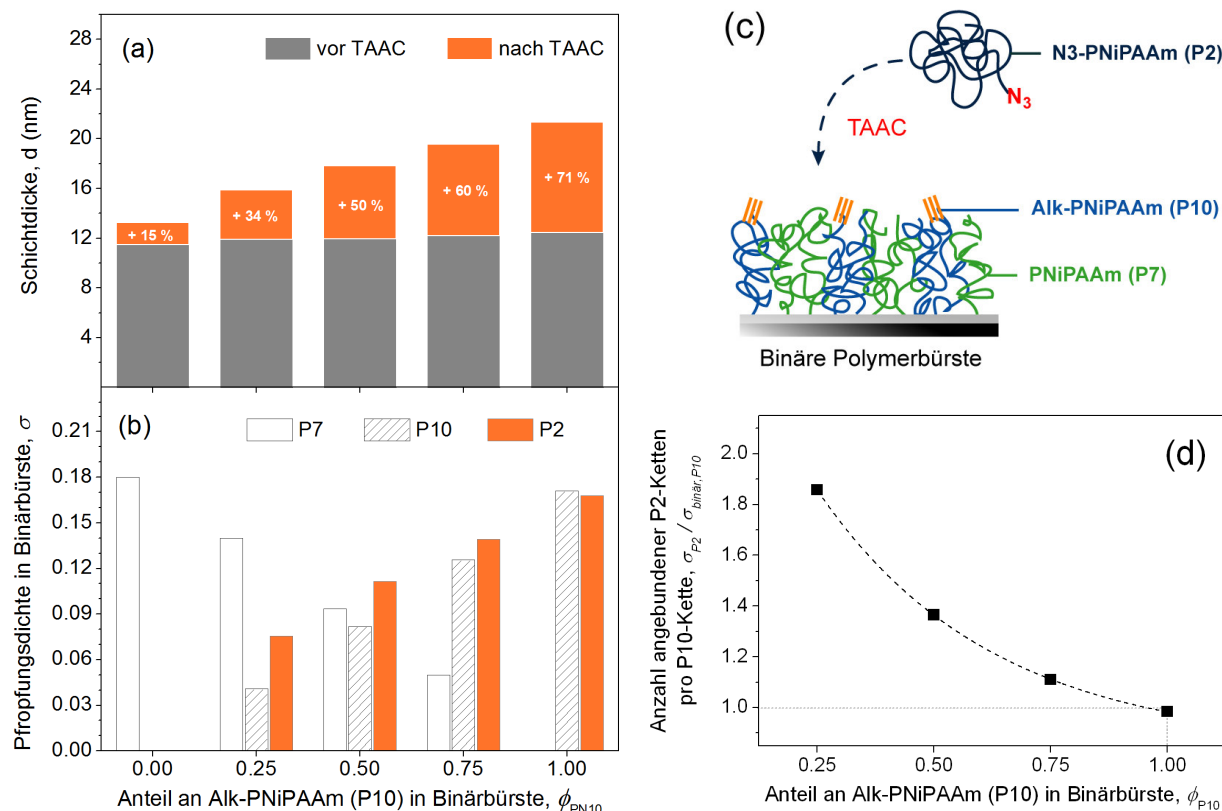
(Abb. 10.1) derart gehemmt, dass die Anbindung einer Sekundärkette an die P10-Kette sehr unwahrscheinlich wird. Bei dem System P16 wird eine P2-Packungsdichte von  $0.10 \text{ nm}^{-2}$  erreicht und beträgt damit nur 56 % der ursprünglichen von P16. Zwar wurde für P16 ein Wert von  $N_{\text{Alk}}=1$  ermittelt, jedoch konnte mittels NMR nicht genau geklärt werden, ob jede Kette genau eine funktionelle Gruppe trägt oder z.B. nur jede zweite oder dritte mehrere. Basierend auf den Ergebnissen der TAAC von P2 an P16, wird angenommen, dass in der Tat ungefähr nur jede zweite P16-Kette (5 von 9) mit Alkingruppen funktionalisiert ist.

Für das System P10 konnten alle Polymerbürsten mit P2 verlängert werden, wodurch sich ein effektives Molekulargewicht des aufgepfropften Polymers von  $M_{\text{eff}}=83\,300 \text{ g/mol}$  ( $48\,300 \text{ g/mol} + 35\,000 \text{ g/mol}$ ) ergibt, was einem Verlängerungsfaktor von 1.7 entspricht. Da die Pfropfungsdichte nach der Anbindung immer noch die gleiche ist, kann mit

$$M_{\text{TAAC}} = \frac{N_A \cdot d_{\text{TAAC}} \cdot \rho_{\text{PNiPAAm}}}{\sigma_0} \quad (10.2)$$

und der Schichtdicke nach der TAAC ( $d_{\text{TAAC}}$ ) das Molekulargewicht für das verlängerte aufgepfropfte Polymer ( $M_{\text{TAAC}}$ ) berechnet werden. Hierbei wurde ein Wert von  $84\,600 \text{ g/mol}$  ermittelt, der sehr gut mit der Summe von P2 und P10 ( $83\,300 \text{ g/mol}$ ) übereinstimmt und die Annahme bestätigt. Erstmals konnte mit der TAAC-vermittelten Kettenverlängerung von Alkin-funktionalisierten PNiPAAM-Bürsten mit N3-PNiPAAm, die Limitierung der Pfropfungsdichte der *grafting-to*-Methode<sup>89</sup> durchbrochen werden und Polymerbürsten mit moderater Pfropfungsdichte ( $0.18 \text{ nm}^{-2}$ ) und hohem Molekulargewicht ( $> 80\,000 \text{ g/mol}$ ) hergestellt werden. In einem Vergleichsexperiment (Anhang A15) mit einem COOH-endfunktionalisierten PNiPAAm (PolymerSource Inc., Canada) mit  $M_N=94\,000 \text{ g/mol}$  ( $n_{632.8}=1.495$ ) konnte lediglich eine maximale Pfropfungsdichte von  $0.09 \text{ nm}^{-2}$  erreicht werden.

Im Anschluss an die vorangegangenen Untersuchungen wurde überprüft, ob durch Variation der Anzahl an P10-Polymerbürsten auf der Oberfläche, die Kettenverlängerung mit N3-PNiPAAm (P2) via TAAC gesteuert werden kann. Da die Anzahl an Alkin-funktionalisierten Polymerketten auf der Oberfläche typischerweise an die Pfropfungsdichte geknüpft ist, kann die Reduzierung der Alkingruppen letztlich nur durch eine Verringerung dieser erfolgen. Bei geringeren Packungsdichten jedoch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass der *grafting to*-Prozess von P2 (Abschnitt 8.1.1) an Bedeutung zunimmt und Änderungen im System aufgrund der TAAC nicht mehr eindeutig identifiziert werden können. Um diesen Konkurrenzprozess zu unterbinden bzw. zu minimieren, wurde das bi-funktionalisierte



**Abbildung 10.4** Kettenverlängerung von binären Polymerbürsten mit N3-PNiPAAm (P2) in Abhängigkeit des Anteils an Alkin-funktionalisiertem PNiPAAm (P10) im System: (a) Schichtdicke vor (grau) und nach (orange) der TAAC. (b) Pfropfungsdichten der involvierten Polymere. (c) Schematische Darstellung des Systems und (d) Anzahl angebundener P2-Ketten pro P10-Kette.

PNiPAAm P10 ( $N_{Alk}=3$ ) mit dem mono-funktionalisierten P7 ( $M_N=42\,300$  g/mol) in definierten Anteilen ( $\phi_{P10}$ ) gemischt und mit der resultierenden Polymerlösung die Präparation von binären Polymerbürsten durchgeführt [Abb. 10.4 (c)]. Für beide Polymere erfolgte die Anbindung an die Oberfläche über den *tert*-Butyl-geschützten Ester (Abschnitt. 8.1.1) und ergab Bürstensysteme mit Pfropfungsdichten von 0.17-0.18 nm<sup>-2</sup>. Interessanterweise zeigte sich bereits vor der TAAC eine geringe Zunahme der Bürstenschichtdicke von 11.5 nm ( $\phi_{P10}=0$ ) auf 12.5 nm ( $\phi_{P10}=1$ ), bedingt durch das etwas höhere Molekulargewicht von P10 mit  $M_N=48\,300$  g/mol [Abb. 10.4 (a)]. Nach der Anbindung von P2 via TAAC konnte mit steigendem P10-Gehalt eine lineare Zunahme der Schichtdicke beobachtet werden. Bei der nicht-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $\phi_{P10}=0$ ) trat eine rel. Änderung von 16 % auf, die durch das *grafting to*-Verhalten von P2 erklärt werden kann.

Zur Abschätzung wie viele Ketten in der binären Polymerbürste mit N3-PNiPAAm verlängert werden konnten, wurde erneut die Pfropfungsdichte des angebunden Polymers P2

( $\sigma_{P2}$ ) berechnet (Gl. 10.1) und die Resultate mit den Packungsdichten von P7 und P10 in innerhalb der Binärbürste ( $\sigma_{\text{binär}}$ , Gl. 10.3) verglichen [Abb. 10.4 (b)].

$$\sigma_{\text{binär}} = \frac{N_A \cdot d_{o,\text{binär}} \cdot \rho_{\text{PNiPAAm}}}{M_{P10(P7)}} \cdot \phi_{P10(P7)} \quad (10.3)$$

Hierbei konnte für die reine Alkin-funktionalisierte PNiPAAm-Bürste ( $\phi_{P10}=1$ ) mit einer Pfropfungsdichte von  $0.17 \text{ nm}^{-2}$  erneut eine 1:1-Kettenverlängerung ( $\sigma_{P2}/\sigma_{P10} \sim 1$ ) gefunden werden [Abb. 10.4 (b) und (d)], was für eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Reaktion und des Polymerbürstensystems an sich spricht. Interessanterweise zeigte sich mit abnehmendem P10-Gehalt innerhalb der binären Polymerbürste eine Zunahme des  $\sigma_{P2}/\sigma_{P10}$ -Verhältnisses, das die Anzahl an angebundenen P2-Ketten pro P10-Kette angibt [Abb. 10.4 (d)]. Hier wird ein Maximalwert von ca. 2 für  $\phi_{P10}=0.25$  erreicht, der so interpretiert werden kann, dass prinzipiell mehr als nur eine P2-Kette (Primärkette) an genau eine Alkin-funktionalisierte Polymerkette im Bürstensystem P10 mit  $N_{\text{Alk}}=3$  angebunden werden kann. Da durch den abnehmenden P10-Gehalt nun eine wesentlich geringere Konzentration an Alkingruppen pro Einheitsfläche vorliegt, ist die Diffusion der „freien“ P2-Ketten (Sekundärketten) zu derselben P10-Kette innerhalb der Grenzfläche Polymerbürste/Polymer (Abb. 10.1) weniger gehemmt, als es für die reine Alkin-funktionalisierte Polymerbürste ( $\phi_{P10}=1$ ) der Fall war.

Somit kann die Kettenverlängerung der Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten letztlich auch über die Option einer Binärbürste erfolgen bzw. gezielt eingestellt werden. In dieser Arbeit wurden zwar nahezu identische Polymere (PNiPAAm) untersucht, jedoch kann aus den vorliegenden Ergebnissen geschlossen werden, dass eine Anwendung auf echte binäre Polymerbürsten, wie z.B. PAA/PNiPAAm<sup>59</sup> oder P2VP/PNiPAAm<sup>34</sup> möglich ist. Auch die Präparation von echten Di- oder vielleicht sogar Triblockcopolymerbürsten ist denkbar und bietet somit weitere Vorteile dieser Methode. Es müssen nur mono- bzw. bi-funktionalisierte Homopolymere synthetisiert werden, die zum größten Teil via ATRP zugänglich sind, nachträglich funktionalisiert werden können und dabei niedrige Polydispersitäten aufweisen.<sup>166</sup> Durch eine vollständige Charakterisierung der eingesetzten Polymere im Vorfeld, können Systemparameter explizit eingestellt und eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden. Jedoch sollten bei der Wahl der Polymere, mögliche Unterschiede in den Glasübergangstemperaturen (Kettendynamik an Grenzfläche) beachtet werden, damit die TAAC erfolgreich durchgeführt werden kann.

## 10.2 Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens

Nach der erfolgreichen 1:1-Kettenverlängerung des Alkin-funktionalisierten Polymerbürstensystems P10 mit dem Azid-modifizierten PNiPAAm P2 (N3-PNiPAAm), wurde das temperaturabhängige Schaltverhalten vor und nach der TAAC, bei einer konstanten Pflropfungsdichte von  $\sigma=0.18 \text{ nm}^{-2}$  untersucht. Sowohl für den gequollenen, als auch kollabierten Zustand oberhalb der kritischen Temperatur ( $T_c$ ) wurden Schichtdicke, Brechungsindex und Wassergehalt über ein Cauchymodell in Kombination mit einem Effektiv-Medium-Ansatz nach Bruggemann (Abschnitt 7.2.1), ermittelt. Zur besseren Übersicht sind nur die Kühlkurven des 2. Temperaturzyklus dargestellt, während die restlichen Kurven in Anhang A16 eingesehen werden können.

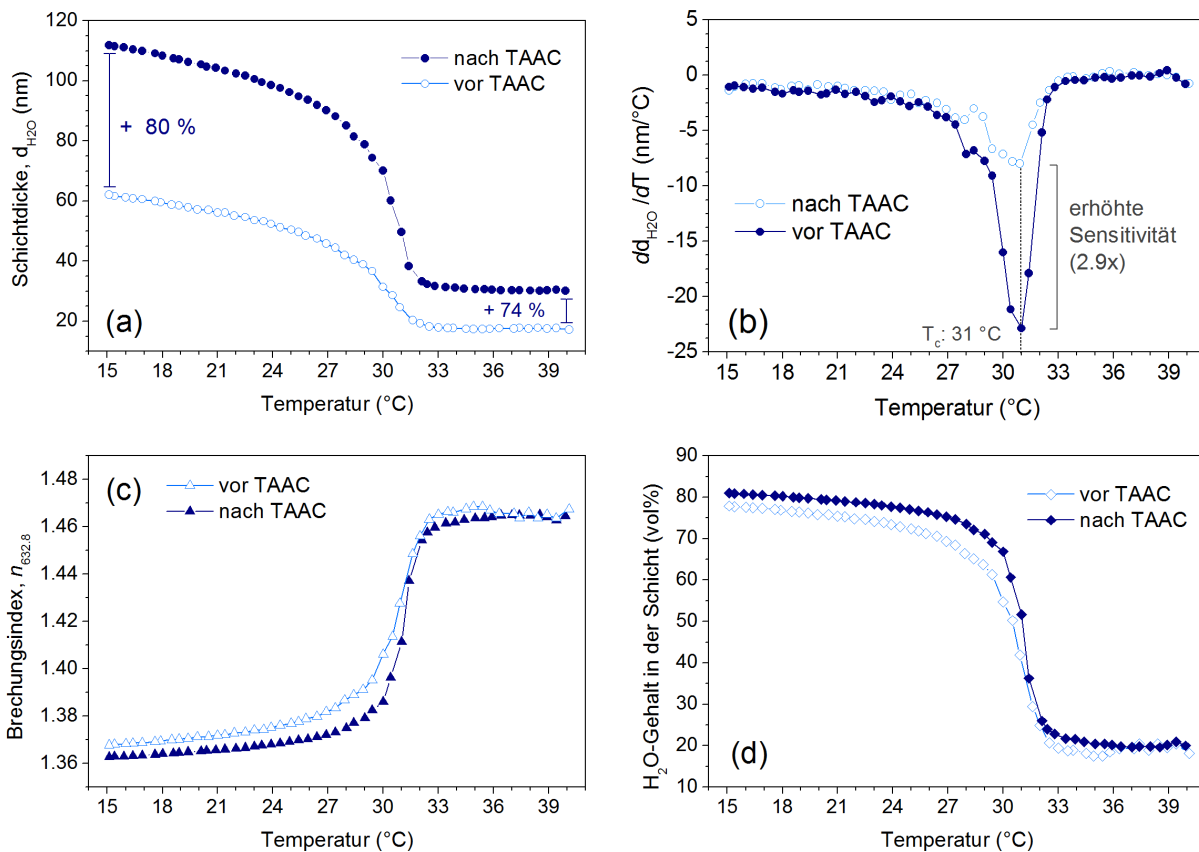
Die ermittelten Schichtdicken ( $d_{\text{H}_2\text{O}}$ ), sowie die Bestimmung von  $T_c$  sind in Abb. 10.5 in Abhängigkeit der Temperatur, vor bzw. nach der TAAC, dargestellt. In dem kompletten, untersuchten Temperaturbereich wurde eine deutliche Zunahme der Schichtdicke festgestellt, die bei 15 °C eine maximale Änderung von +80 % aufwies [Abb. 10.5 (a)]. Oberhalb der kritischen Temperatur erhöhte sich die Schichtdicke der kollabierten Polymerbürste um +74 % und ist mit den Ergebnissen im trockenen Zustand (71 %) vergleichbar. Bezüglich der Schaltamplitude ( $d_{\text{H}_2\text{O},15}-d_{\text{H}_2\text{O},40}$ ) konnte eine Optimierung von 44.8 nm auf 81.8 nm erzielt werden. Der  $T_c$ -Wert von 31 °C blieb nach der TAAC erhalten [Abb. 10.5 (b)], jedoch konnte am Phasenübergang eine 2.9fach höhere Sensitivität ( $|dd_{\text{H}_2\text{O}}/dT|$ : von 8 auf 23 gestiegen) beobachtet werden, was letztlich die Flexibilität des Bürstensystems für die Analyse von Grenzflächen-prozessen (z.B. Proteinadsorption oder Zelladhäsion) steigert. Somit liegt nach der 1:1-Kettenverlängerung ein optimiertes, wesentlich sensitiveres Polymerbürstensystem vor.

**Tabelle 10.2** Eigenschaften von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) vor und nach der Kettenverlängerung mit N3-PNiPAAm (via TAAC), in trockenem Zustand und *in situ*: Schichtdicke ( $d$ ), Brechungsindex ( $n_{632.8}$ ), Wassergehalt in der Schicht ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Quellungsgrad ( $\text{QG}=d_{\text{H}_2\text{O}}/d$ ) und absolute Schichtdickenänderung ( $\Delta d$ ).

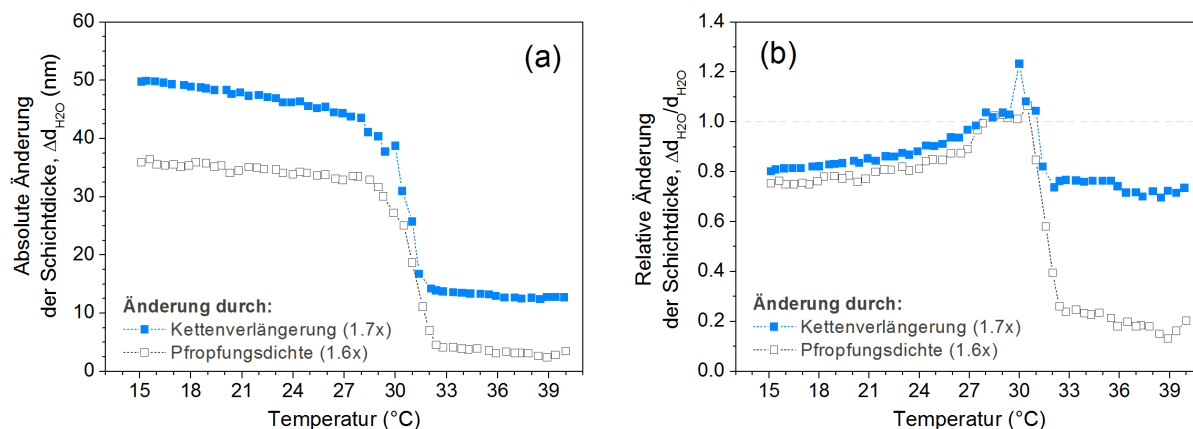
P10	Bedingung	$d \text{ (nm)}$	$n_{632.8}$	$\text{H}_2\text{O (vol\%)}$	QG	$\Delta d \text{ (nm)}$
vor TAAC	trocken	13.4	1.493	-	-	-
	<i>in situ</i> (15 °C)	62.1	1.368	$77.9 \pm 0.1$	4.6	-
	<i>in situ</i> (40 °C)	17.3	1.468	$20.4 \pm 0.3$	1.3	-
nach TAAC	trocken	23.0	1.498	-	-	9.5
	<i>in situ</i> (15 °C)	111.9	1.363	$81.0 \pm 0.1$	4.9	49.8
	<i>in situ</i> (40 °C)	30.1	1.464	$20.0 \pm 0.2$	1.3	12.8

Sowohl der Brechungsindex der Polymerbürste [Abb. 10.5 (c)], als auch der Wassergehalt in der Bürstenschicht [Abb. 10.5 (d)] zeigten nach der Kettenverlängerung ein nahezu identisches Schaltverhalten mit nur geringfügigen Unterschieden (1-3%). Der Quellungsgrad (QG, Tab. 10.2) blieb oberhalb von 31 °C konstant und zeigte im gequollenen Zustand eine minimale Verbesserung (ca. 7 %). Das heißt, dass die optischen Eigenschaften bzw. charakteristischen Quellungseigenschaften des PNiPAAm-Systems nach der Kettenverlängerung weitestgehend erhalten blieben.

Um die in Schichtdicke eines Polymerbürstensystems *in situ* effektiv zu erhöhen, existieren zwei Möglichkeiten. Neben der Vergrößerung des Molekulargewichts und somit der Kettenlänge des angebundenen Polymers, kann die Schichtdicke durch eine Erhöhung der Pfropfungsdichte stattfinden. Für das Bürstensystem P10 wurden in dieser Arbeit letztlich beide Möglichkeiten durchgeführt, wobei die absolute und relative Änderung der Schichtdicke (Abb. 10.6) als



**Abbildung 10.5** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (*in situ*) der Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) vor (volle Symbole) und nach (offene Symbole) der Kettenverlängerung mit N3-PNiPAAm (via TAAC): (a) Schichtdicke; (b) Bestimmung von  $T_c$  durch Bildung der ersten Ableitung der Schichtdicke; (c) Brechungsindex und (d) Wassergehalt in der Schicht. Die Pfropfungsdichte der Polymerbürste beträgt  $\sigma=0.18 \text{ nm}^{-2}$ .



**Abbildung 10.6** Vergleich der Möglichkeiten: Kettenverlängerung und Anhebung der Pfpfungsichte, um die Schichtdicke einer PNiPAAm-Bürste in situ zu erhöhen: (a) Absolute und (b) relative Änderung der Schichtdicke innerhalb des temperaturabhängigen Schaltvorgangs.

Vergleichskriterium gewählt wurde. Für den Fall der erhöhten Pfpfungsichte wurden die Daten aus dem Abschnitt 8.2 verwendet und eine Änderung von  $\sigma = 0.14 \text{ nm}^{-2}$  auf  $0.22 \text{ nm}^{-2}$  betrachtet, was einem Vergrößerungsfaktor von 1.6 entspricht. Für die Kettenverlängerung dienen die Daten aus diesem Kapitel mit einem Vergrößerungsfaktor (Verlängerungsfaktor) von 1.7, der auf der Monomeranzahl von P10 (420) bzw. P10 + P2 (420+310=730) basiert. Beim direkten Vergleich beider Möglichkeiten zeigt sich, dass mit der Methode der Kettenverlängerung, bzgl. der absoluten Schichtdicke [Abb. 10.6 (a)], ein wesentlich höherer Effekt erzielt werden kann. Dies gilt sowohl oberhalb, als auch unterhalb der kritischen Temperatur von 31 °C. Betrachtet man hingegen die relative Änderung der Schichtdicke [Abb. 10.6 (b)], so verläuft diese, unterhalb von  $T_c$ , für vergleichbare Vergrößerungsfaktoren nahezu identisch (ca. 6 % Unterschied) und spaltet sich erst für höhere Temperaturen ab 31 °C relativ stark (ca. 50 %) auf. Das heißt bei ähnlichen Vergrößerungsfaktoren erfolgt die Änderung der Schichtdicke unterhalb von  $T_c$  prinzipiell in gleichem Maße, obwohl unterschiedliche Absolutwerte erreicht werden. Oberhalb von  $T_c$  dominiert die Änderung der Schichtdicke via Kettenverlängerung und zeigt stets höhere Werte. Dies ist auch ersichtlich, da bei konstanter Pfpfungsichte der Anteil an Polymermaterial im System ansteigt und somit höher sein muss.

### 10.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Hilfe der thermisch induzierten Azid-Alkin-Cycloaddition (TAAC), eingearbeitet in einen technisch-simplen Beschichtungsprozess, konnten definierte Kettenverlängerungen an Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten durchgeführt und gleichzeitig der Nachteil der limitierten Pfpfungsichte der *grafting to*-Methode überwunden werden. Es wurde systematisch die

Anbindung von Azid-endfunktionalisiertem PNiPAAm (N3-PNiPAAm) an die freien Kettenenden der Alkin-funktionalisierten Polymerbürsten, sowie die veränderten Schalt- bzw. Quelleigenschaften, im Detail analysiert.

Die Möglichkeit der Kettenverlängerung mittels TAAC wurde für Polymerbürstensysteme mit einer unterschiedlichen Anzahl an Alkingruppen pro Kette ( $N_{\text{Alk}}=0-3$ ) untersucht und zeigte im trockenen Zustand für  $N_{\text{Alk}}=3$  eine max. Zunahme der Schichtdicke um +71 %, während für  $N_{\text{Alk}}=1$ , eine Zunahme von +37 % gefunden wurde. In Kontrollexperimenten mit nicht-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten (ohne Alkingruppen) wurde eine geringe Änderung der Schichtdicke von +6 % ermittelt, die durch einen konkurrierenden grafting-to-Prozess des N3-PNiPAAm mit PGMA induziert wurde. Bereits nach 5 Stunden erreichte die TAAC-Reaktion ihr Sättigungsniveau, wobei das System mit  $N_{\text{Alk}}=1$  eine geringfügig schnellere Reaktion zeigte. Die Berechnung der Pfropfungsdichten des angebundenem N3-PNiPAAm (P2) offenbarte, dass im Fall des Bürstensystems mit 3 Alkingruppen pro Kette, eine 1:1-Kettenverlängerung ( $\sigma_{\text{P2}}=\sigma_{\text{P10}}$ ) stattfand, während für  $N_{\text{Alk}}=1$  nur jede zweite Kette verlängert wurde. Für das aufgepfropfte Polymer ergab sich ein effektives Molekulargewicht von 83 300 g/mol, das mit dem theoretisch ermittelten Wert von 84 600 g/mol vergleichbar war und die 1:1-Kettenverlängerung bestätigte.

Die Kettenverlängerung mit N3-PNiPAAm konnte, neben der Anzahl an Alkingruppen pro Polymerkette, zusätzlich durch die Variation der Polymerbürstenanzahl auf der Oberfläche gesteuert werden. Zur Unterbindung des konkurrierenden „grafting to“-Prozesses, wurde bifunktionalisiertes PNiPAAm (mit Alkin-Funktionalität) mit mono-funktionalisiertem (ohne Alkin-Funktionalität) in definierten Anteilen gemischt und so binäre Polymerbürsten hergestellt. Hier konnte mit steigendem Gehalt an Alkin-funktionalisiertem Polymer P10 ( $\phi_{\text{P10}}$ ) eine nahezu lineare Zunahme der Schichtdicke beobachtet werden, wobei für  $\phi_{\text{P10}}=1$  erneut eine Änderung von +71 % gefunden wurde und die sehr gute Reproduzierbarkeit der Reaktion bzw. des Polymerbürstensystems offenbarte. Mit abnehmendem Gehalt an P10 innerhalb der binären Polymerbürste zeigte sich eine Zunahme des  $\sigma_{\text{P2}}/\sigma_{\text{P10}}$ -Verhältnisses und erreichte einen Maximalwert von ca. 2 für  $\phi_{\text{P10}}=0.25$ . Diese Beobachtung wurde so interpretiert, dass mehr als nur eine P2-Kette (Primärkette) an genau eine Alkin-funktionalisierte Polymerkette im Bürstensystem mit  $N_{\text{Alk}}=3$  angebunden werden konnte.

Das temperaturabhängige Schaltverhalten vor und nach der TAAC mit N3-PNiPAAm wurde mittels spektroskopischer Ellipsometrie bei einer konstanten Pfropfungsdichte von  $\sigma=0.18 \text{ nm}^{-2}$  untersucht und zeigte unterhalb und oberhalb von  $T_c$  eine maximale Änderung von +80 % bzw. +74 %. Bezüglich der Schaltamplitude ( $d_{\text{H}_2\text{O},15}-d_{\text{H}_2\text{O},40}$ ) konnte eine Optimierung von 44.8 nm auf 81.8 nm erzielt werden. Am Phasenübergang bei 31 °C wurde eine 2.9fach



höhere Sensitivität beobachtet, während die optischen Eigenschaften bzw. charakteristischen Quellungseigenschaften des PNiPAAm-Systems nach der 1:1-Kettenverlängerung weitestgehend erhalten blieben. Somit konnte ein sensitiveres, verbessertes Polymerbürstensystem hergestellt werden. Beim direkten Vergleich der Möglichkeiten zur Erhöhung der *in situ*-Schichtdicken, zeigte sich, dass mit der Methode der Kettenverlängerung ein wesentlich höherer Effekt erzielt werden kann, als durch die Anhebung der Pfropfungsdichte einer Polymerbürste. Die relative Änderung der Schichtdicken unterhalb von  $T_c$  erfolgte bei ähnlichen Vergrößerungsfaktoren in gleichem Maße, während oberhalb der kritischen Temperatur die Methode der Kettenverlängerung dominierte.



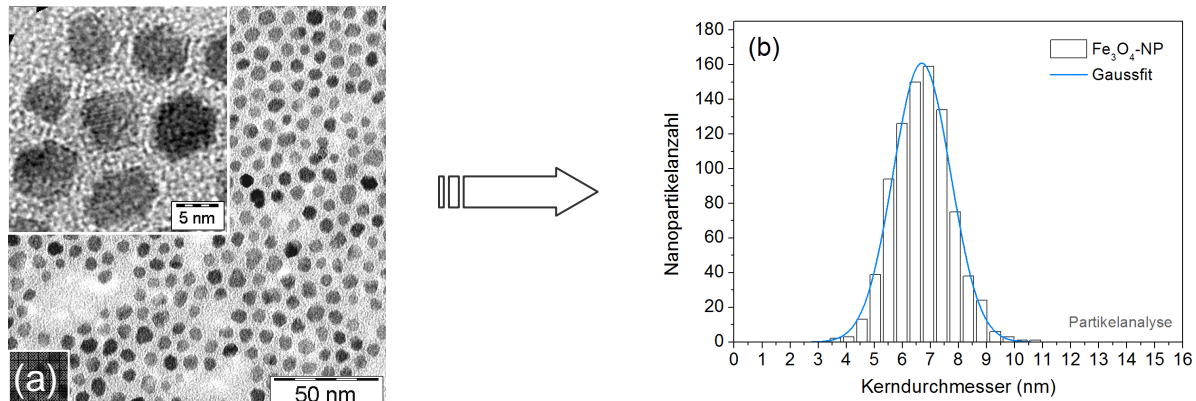
## 11. PNiPAAm-Bürsten mit funktionalisierten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP

Die Modifizierung der schaltbaren Oberflächen mit superparamagnetischen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP) stellte ein weiteres Ziel der Arbeit dar und sollte den Umfang der funktionellen Eigenschaften des untersuchten Polymerbürstensystems erweitern. Dabei sollte auch geklärt werden, ob durch die Anwendung eines äußeren Magnetfeldes, neben der Temperatur, ein zusätzlicher, physikalischer Stimulus für die PNiPAAm-Bürsten erzeugt werden kann, der die physikochemischen Eigenschaften des Systems beeinflusst. Zur Untersuchung dieser Eigenschaften wurde erneut die spektroskopische Ellipsometrie eingesetzt, wobei diese durch den Einsatz von weiteren, oberflächensensitiven Methoden, wie der Atomkraft- und Elektronenmikroskopie, sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie, ergänzt wurde.

In den nachfolgenden Abschnitten wird, neben der Funktionalisierung der NP an sich, im Detail auf die Entwicklung eines passenden Ellipsometriemodells zur Analyse der NP-Polymer-Systeme eingegangen. Im Anschluss daran erfolgt die Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens der mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten für unterschiedliche Pfropfungsdichten. Inwiefern das Anlegen eines Magnetfeldes das Quellverhalten der Polymerbürsten beeinflusst, wird im letzten Punkt diskutiert.

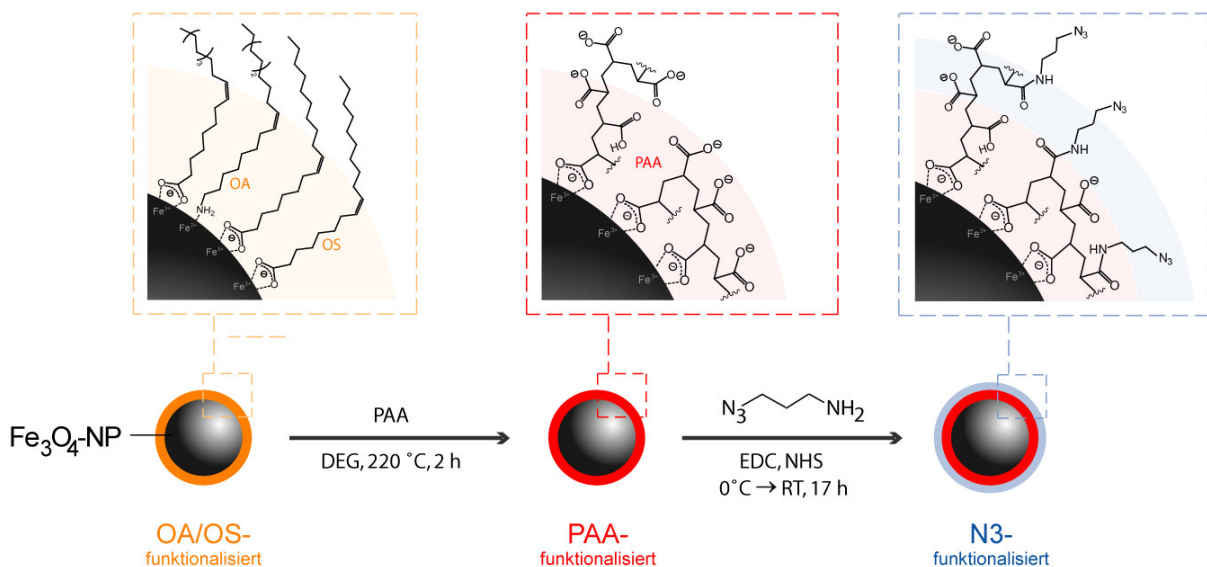
### 11.1 Funktionalisierung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln

Die Synthese von superparamagnetischen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln erfolgte nach der Methode von Sun et al. und lieferte hydrophobe, mit Ölsäure (OS) und Oleylamin (OA) modifizierte Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP mit enger Größenverteilung, die typischerweise in unpolaren Lösungsmitteln (*n*-Hexan od. Toluol) dispergiert werden konnten, aber auch in THF eine stabile Dispersion bildeten.

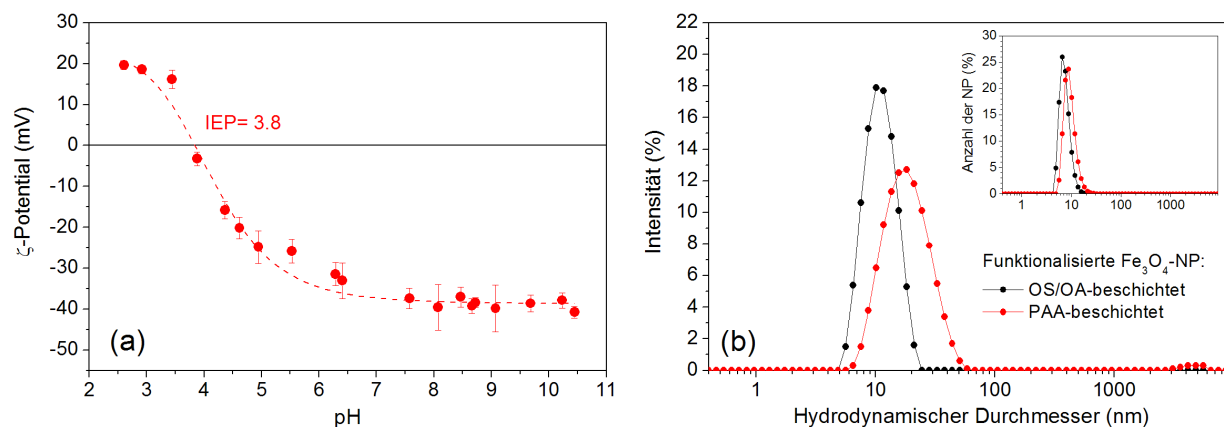


**Abbildung 11.1** (a) TEM-Aufnahme (mit vergrößerterem Bereich) und resultierende (b) Größenverteilung synthetisierter  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP (OS/OA-beschichtet) mit einem Kerndurchmesser von  $(6,7 \pm 1,0)$  nm.

Es konnten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP mit Durchmessern zwischen 7 nm und 18 nm, je nach Menge des eingesetzten Lösungsmittels, synthetisiert werden (Abschnitt 5.4). Die hergestellten NP wurden mittels TEM untersucht [Abb. 11.1 (a)] und der Kerndurchmesser durch eine Software-gestützte Partikelanalyse [Abb. 11.1 (b)] bestimmt. Sie zeigten eine sphärische Gestalt mit unterschiedlichen Kontrasten, was auf kristalline und/oder teilkristalline Eigenschaften der Nanopartikel hindeutet. Bei einzelnen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP [Vergrößerung in Abb. 11.1 (a)] ließ sich sogar ein Teil der Netzebenen des Kristalls abbilden. Für Partikeldurchmesser zwischen 6,7-7,6 nm wurden 350-600 Liganden pro NP errechnet und wiesen auf eine dichte Anordnung der



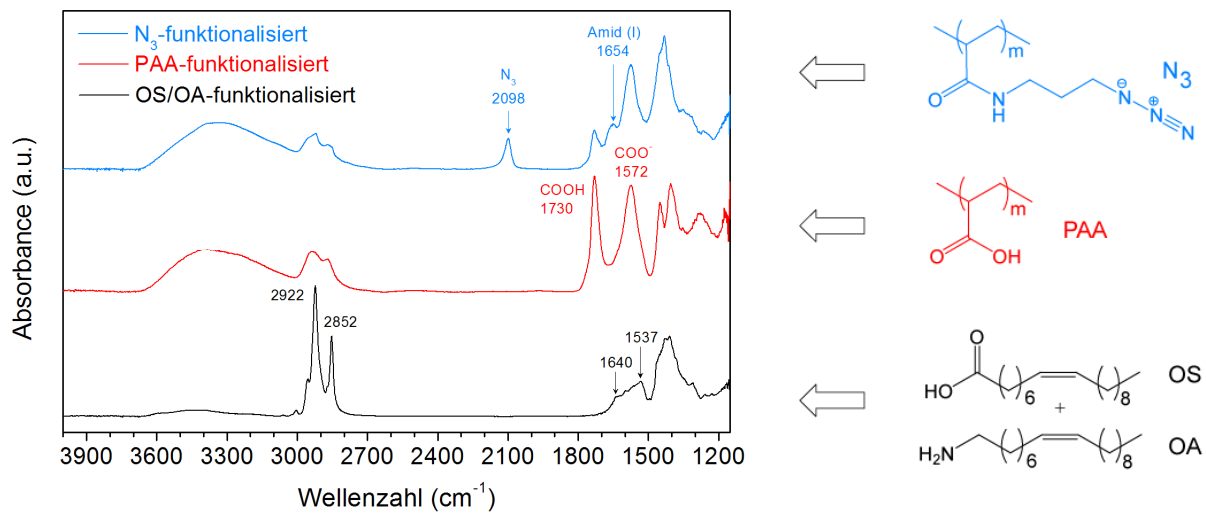
**Abbildung 11.2** Reaktionsschema für die Ligandenaustauschreaktion von mit Ölsäure (OS) und Oleylamin (OA) beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP mit Polyacrylsäure (PAA) und anschließende Funktionalisierung der NP-Oberfläche mit Azidgruppen ( $\text{N}_3$ ) über eine EDC/NHS-Amidkupplung.



**Abbildung 11.3** (a) Zetapotential von PAA-beschichteten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP mit  $d_{\text{TEM}} = (7.6 \pm 1.2)$  nm und (b) Intensitätsverteilung des hydrodynamischen Durchmessers (DLS) funktionalisierter Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP.

Olsäure- und Oleylaminmoleküle hin. Für die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP mit einem Durchmesser von 17.7 nm wurden 3060 Liganden pro NP gefunden (Abschnitt 5.4.1). Mit Hilfe von XPS (Anhang A17) wurde der für Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> charakteristische Fe 2p<sub>3/2</sub> Peak im Fe 2p-Spektrum bei einer Bindungsenergie (BE) von 710.4 eV gefunden und stimmte mit dem Literaturwert von 710.3 eV sehr gut überein.<sup>362-364</sup> Der zweite Fe 2p<sub>1/2</sub> Peak bei 724.0 eV konnte der Carboxylat-Fe-Bindung<sup>365</sup> (Komplexierung der Ölsäure an den Eisen(III)-Zentren) zugeordnet werden.

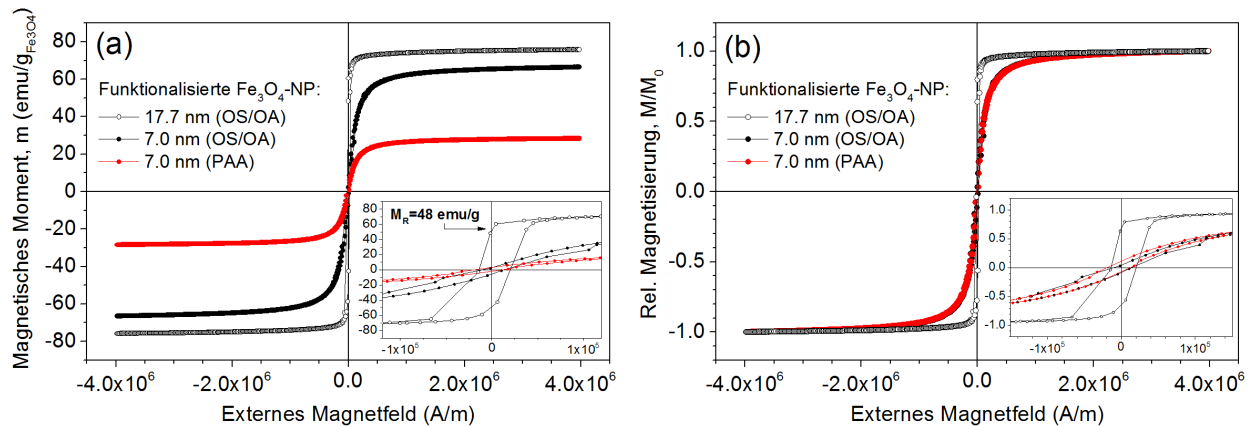
Um die hergestellten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP kovalent an die Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten via *Click*-Chemie binden zu können, wurde eine Ligandenaustauschreaktion durchgeführt und die Nanopartikeloberfläche zuerst mit PAA ( $M \sim 1800$  g/mol) funktionalisiert (Abb. 11.2). Die so erhaltenen hydrophilen PAA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP konnten ohne weiteres in Wasser (pH 6-7) dispergiert werden und aggregierten erst, nachdem der pH-Wert unter 5 sank. Messungen des Zetapotentials [Abb. 11.3 (a)] ergaben einen isoelektrischen Punkt (IEP) von 3.8. Oberhalb von pH 4 wurden stabile NP-Dispersionen erhalten, die in allen Fällen einen erhöhten hydrodynamischen Durchmesser (vgl. OS/OA beschichtete NP) aufwiesen und eine geringere Verbreiterung der Größenverteilung in der Streuintensität zeigten [Abb. 11.3 (b)]. Letztere wird, neben der PAA-Schicht an sich (mehr Materie), zusätzlich durch die Solvatisierung der Nanopartikel mit Lösungsmittelmolekülen und gebundenen Gegenionen beeinflusst. Diese Effekte wirken sich auch auf das elektrische Potential an der Abscherschicht der PAA-funktionalisierten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP aus und können Hinweise auf die Qualität und Art der Beschichtung geben. Der steile Kurvenverlauf in Abb. 11.3 deutet auf eine kompakte PAA-Schicht auf der Partikeloberfläche hin, die nur wenig quillt und in der der Austausch von Gegenionen (z. B. Na<sup>+</sup>) nur gering ausgeprägt ist.



**Abbildung 11.4** ATR-FTIR-Absorptionsspektren mit Angabe der charakteristischen IR-Banden von mit OS/OA-Molekülen (schwarz), PAA (rot) und  $\text{N}_3$ -Gruppen (blau) funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln.

In Abb. 11.4 sind die ATR-FTIR-Absorptionsspektren der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel, in trockenem Zustand, nach jedem Funktionalisierungsschritt dargestellt. Für die mit OS und OA beschichteten NP konnten bei 2922  $\text{cm}^{-1}$  und 2850  $\text{cm}^{-1}$  die asymmetrischen und symmetrischen  $\text{CH}_2$ -Streckschwingungen der C18-Alkanketten, sowie bei 1640  $\text{cm}^{-1}$  und 1537  $\text{cm}^{-1}$  die Streckschwingungen der  $(\text{NH}_2)$ -Gruppen des Oleylamins bzw.  $(\text{COO}^-)$ -Gruppen der Ölsäure, die mit den  $\text{Fe}(\text{II/III})$ -Zentren auf der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-Oberfläche koordinieren (Abb. 11.2), gefunden werden. Nach der Funktionalisierung mit PAA tauchten zwei Banden bei 1730  $\text{cm}^{-1}$  und 1572  $\text{cm}^{-1}$  auf, die den  $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungen der  $\text{COOH}$ - und  $\text{COO}^-$ -Gruppen in PAA zugeordnet werden konnten, wobei die verbreiterte OH-Bande bei 3400  $\text{cm}^{-1}$  auf Reste von adsorbierten Wasser in der PAA-Schicht hinwies. Im letzten Schritt wurden die PAA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP über eine EDC/NHS-Kopplung bei pH 6 mit einem Azid-Linker (Abschnitt 5.4.3) umgesetzt, um die benötigte  $\text{N}_3$ -Funktionalität auf der Oberfläche (Abb. 11.2) zu erhalten, die durch das Auftreten der charakteristische IR-Bande bei 2095  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 11.4) bestätigt wurde. Weiterhin konnte bei 1654  $\text{cm}^{-1}$  die Amid (I)-Bande detektiert werden und zeigte zusätzlich, dass die Funktionalisierung kovalent erfolgte und nicht über die Bildung einer möglichen Betainstruktur.

Zur Überprüfung der magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Eisenoxid-nanopartikel wurden VSM-Messungen durchgeführt, in denen das magnetische Moment in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke gemessen wurde. In Abb. 11.5 (a) und (b) sind die resultierenden Kurven für OS/OA- und PAA-funktionalisierte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP mit einem Kerndurchmesser von  $7.0 \pm 1.2 \text{ nm}$  und  $17.7 \pm 1.5 \text{ nm}$  dargestellt. Die Messungen wurden bei 300 K (27 °C) durchgeführt und zeigten für die Proben mit 7 nm bei RT superparamagnetisches

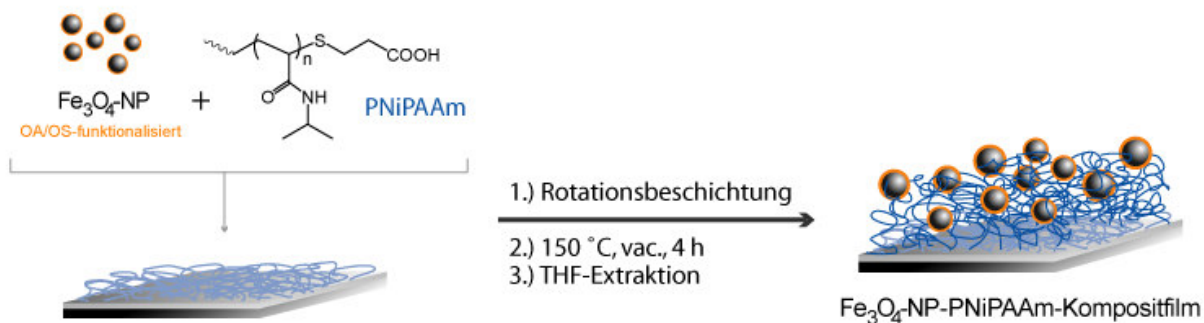


**Abbildung 11.5** (a) Magnetische Momente und (b) normierte Magnetisierung in Abhängigkeit der angelegten Magnetfeldstärke für OS/OA-(schwarz) und PAA-(rot) funktionalisierte Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP mit einem Durchmesser von  $d_{\text{TEM}} = (7.0 \pm 1.2)$  nm (offene Symbole) und  $d_{\text{TEM}} = (17.7 \pm 1.5)$  nm (gefüllte Symbole).

Verhalten (Abb. 11.5, Abschnitt 3.1). Für die 17.7 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP hingegen konnte ein signifikantes Hystereseverhalten, mit einer magnetischen Remanenz ( $M_R$ ) von 48 emu/g, gemessen werden und deutet eher auf einen ferrimagnetischen Charakter der Partikel hin. Mit 76 emu/g liegt die Sättigungsmagnetisierung in der Nähe von kommerziell erhältlichem Magnetitpulver mit 85 emu/g. Für die 7.0 nm SMNP wurde mit 62 emu/g eine niedrigere Magnetisierung gemessen, die auf die Reduzierung der Partikelgröße zurückzuführen ist, aber mit den in der Literatur angegebenen Werten vergleichbar ist.<sup>235-238</sup> Neben dem veränderten Oberflächenatome-zu-Volumenatome-Verhältnis, beeinflusst auch die Oberflächenfunktionalisierung die magnetischen Eigenschaften der Partikel und zeigte für die mit PAA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP eine um ca. 50 % reduzierte Sättigungsmagnetisierung (30 emu/g), wobei im relativen Vergleich der Kurven [Abb. 11.5 (b)] keine Unterschiede zu sehen sind.

## 11.2 Analyse von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-Polymer-Kompositsystemen

Für die Analyse von dünnen Polymerfilmen oder -bürsten mit Nanopartikeln mittels SE sind spezielle Modelle nötig, die nicht nur die optischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten verarbeiten, sondern diese auch in Beziehung miteinander setzen können, um so Aussagen über System-relevante Parameter, wie z.B. Komponentenanteile oder Schichtdicken, zu erhalten. Diese sind über Effektiv-Medium-Theorien (EMT, Abschnitt 7.2.1) zugänglich, die bereits erfolgreich angewandt wurden, um z.B. den Anteil von Silber-NP in dünnen Polymerfilmen zu bestimmen.<sup>304,366</sup>



**Abbildung 11.6** Reaktionsschema zur Herstellung von dünnen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-PNiPAAm-Kompositfilmen auf PGMA-modifizierte Oberflächen unter der Verwendung von OS/OA-funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP.

Um die in dieser Arbeit hergestellten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-Polymerbürstensysteme mittels spektroskopischer Ellipsometrie charakterisieren zu können, wurden zuerst dünne  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-PNiPAAm-Kompositfilme mit unterschiedlichen NP-Konzentrationen (0.02-2.45 vol%) hergestellt (Abb. 11.6) und mit Hilfe eines EMT-Modells nach Maxwell-Garnett<sup>367</sup> analysiert. Die SE-Ergebnisse bzw. die Richtigkeit des entwickelten optischen Modells wurde durch AFM-, REM- und XPS-Messungen der Systeme überprüft und wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Die dafür verwendeten OS/OA-funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP hatten einen Kern-durchmesser von  $6.7 \pm 1.5$  nm, während als Polymermatrix kommerzielles PNIPAAm mit einem Molekulargewicht von 47 600 g/mol verwendet wurde. In der Auswertung der Daten wurde zwischen suspensierter und gemessener NP-Konzentration unterschieden, wobei für die suspendierten Werte die Mengenverhältnisse der eingesetzten NP-Polymer-Dispersionen verwendet wurden.

Für die korrekte Berechnung der NP-Konzentration wurde der Anteil an Liganden (OS/OA) mittels TGA bestimmt (15.9 Gew.-%) und eine korrigierte Dichte von  $4.36 \text{ g/cm}^3$  (ausgehend von  $\rho = 5.18 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) für die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP bzw. Berechnungen verwendet.

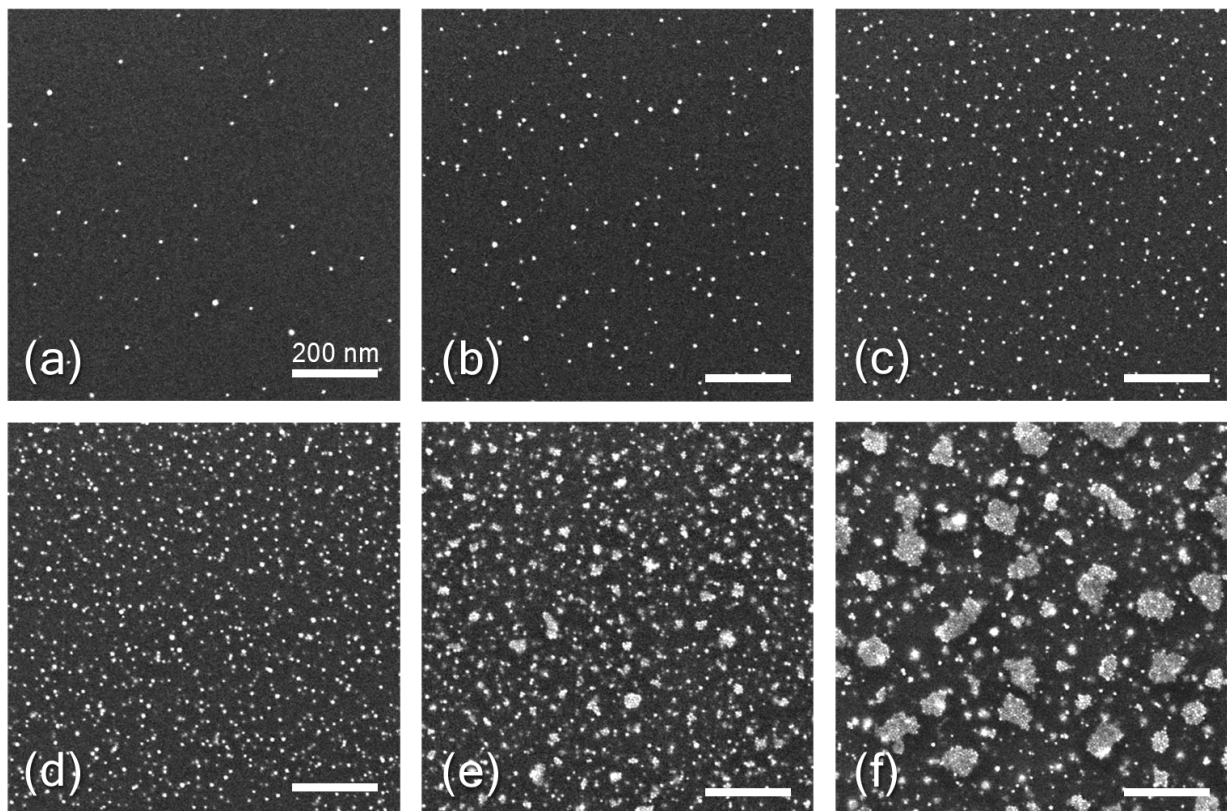
### 11.2.1 Oberflächenmorphologie und Verteilung der Nanopartikel

Die hergestellten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-PNiPAAm-Kompositfilme wurden mittels REM und AFM untersucht, um Aussagen über die Oberflächenmorphologie der Filme und Anzahl der NP in den Systemen zu erhalten. Die REM-Aufnahmen wurden mit einem sog. InLens-Detektor (Abschnitt 4.5) bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV aufgenommen, wodurch ausschließlich die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP im NP-Polymerfilm detektiert werden konnten.

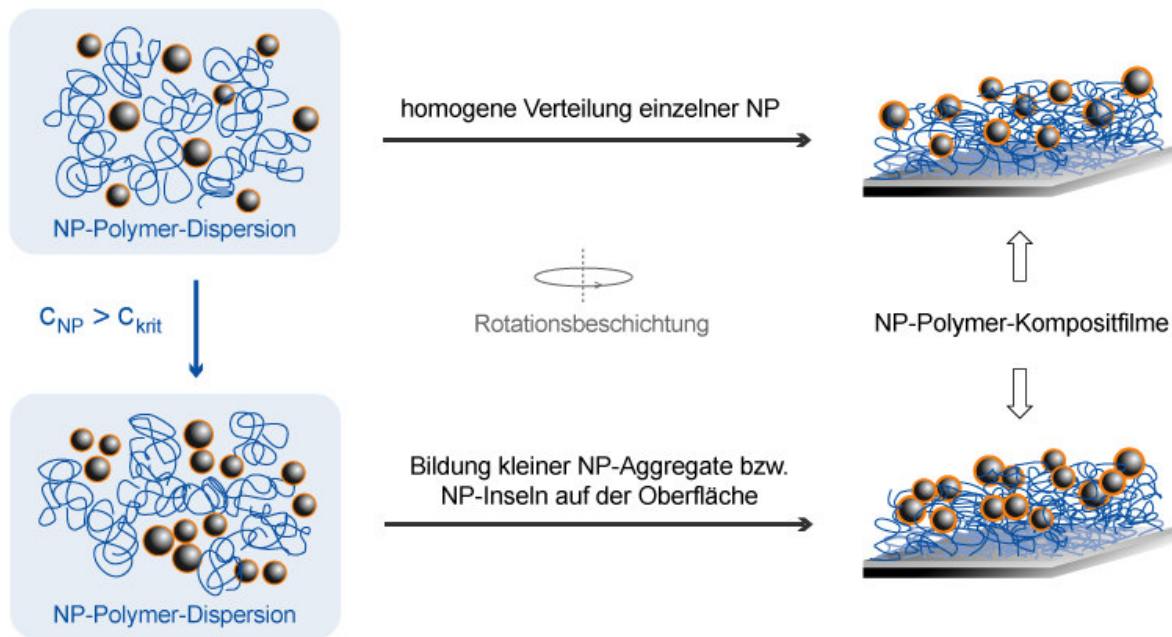


In Abb.11.7 sind die REM-Bilder (1  $\mu\text{m}^2$ ) für die suspendierten Konzentrationen von 0.02-2.45 vol% dargestellt und zeigen bis 0.83 vol% eine homogene Verteilung einzelner Nanopartikel im Film ohne das Auftreten von Agglomeraten. Dies könnte auf mögliche, attraktive Wechselwirkungen zwischen den C18-Alkylketten der NP-Liganden (OS und OA) und den Isopropylgruppen der PNiPAAm-Ketten in der NP-Polymer-Dispersion zurückgeführt werden, wobei die Polymerlösung (in THF) an sich, bis zu einem bestimmten Grenzwert zusätzlich als „gutes“ Lösungs- bzw. Dispergiermittel für die NP dienen könnte. Für höhere Konzentrationen wird dieser Grenzwert offenbar überschritten, worauf sich kleine NP-Inseln [Abb. 11.7 (e) und (f)] anfangen zu bilden und die Wechselwirkung der Polymerketten bzw. der NP untereinander bevorzugt ist. So bilden sich NP-Inseln mit einer lateralen Ausdehnung von  $34\pm 8$  nm bis  $90\pm 10$  nm für den Konzentrationsbereich von 1.65-2.45 vol% [Abb. 11.7 (e) und (f)], wobei zwischen diesen Inseln einzelne Nanopartikel und Agglomerate ( $\sim 30$  nm) gefunden werden konnten.

Im Detail wird davon ausgegangen, dass das NP/Polymerkette-Verhältnis in der THF-Dispersion der entscheidende Faktor ist, der die Bildung dieser NP-Inseln begünstigt. Bei geringen Konzentrationen ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass jeder einzelne Nanopartikel von mehreren Polymerketten umgeben ist (Abb. 11.8) und so eine Vorabisolierung der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-



**Abbildung 11.7** SEM-Aufnahmen (InLens-Detektor) von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-PNiPAAm-Kompositfilmen mit (a) 0.02, (b) 0.15, (c) 0.27, (d) 0.83, (e) 1.65 und (f) 2.46 vol. % NP; der Messbalken beträgt 200 nm.



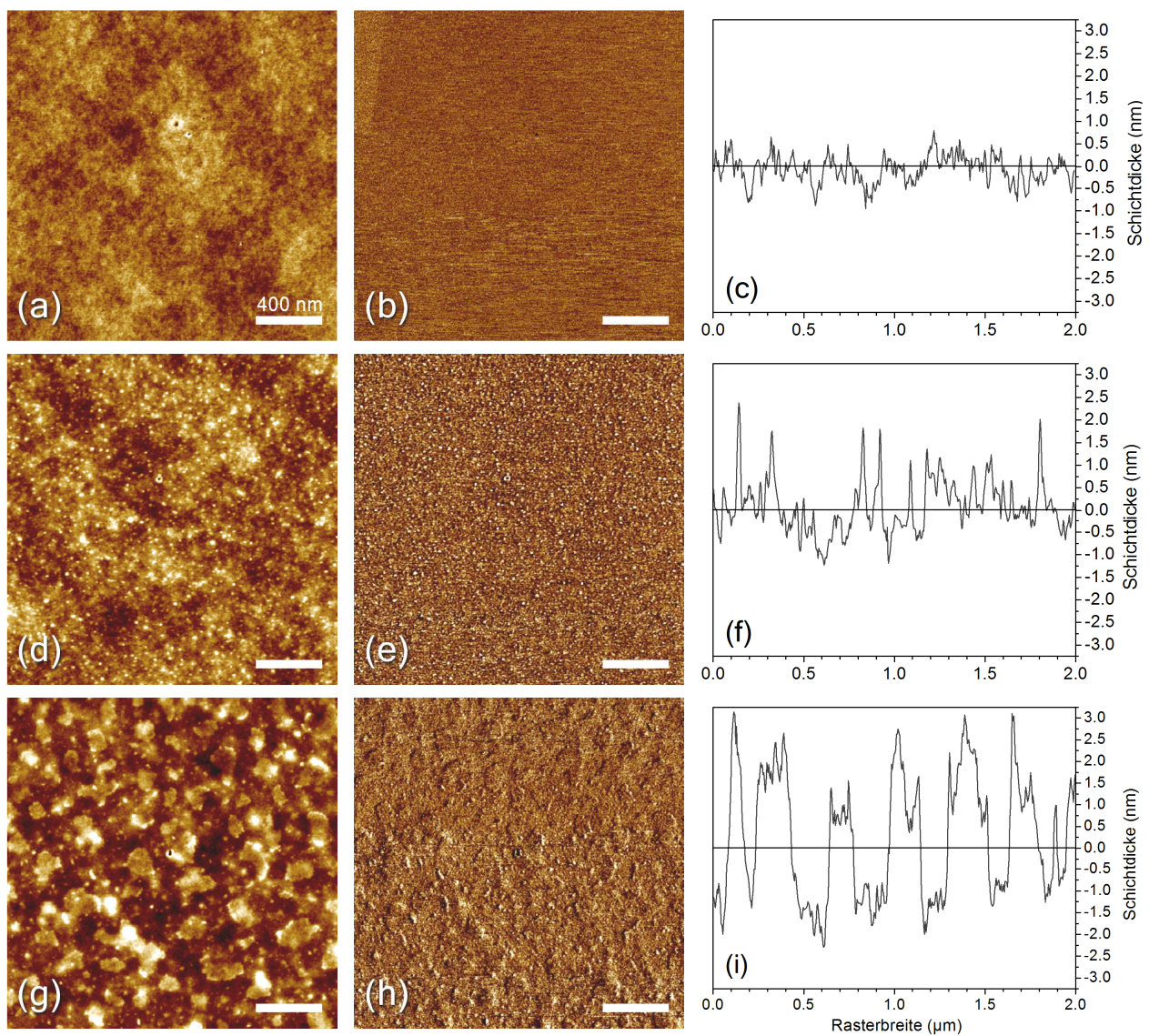
**Abbildung 11.8** Schematische Darstellung von NP-Polymer-Dispersionen unter- und oberhalb einer kritischen Nanopartikelkonzentration ( $c_{\text{krit}}$ ), die nach Rotationsbeschichtung zu NP-Polymer-Kompositfilmen mit entweder (a) homogen verteilten NP oder (b) NP-Aggregaten bzw. NP-Inseln auf der Oberfläche führt.

NP in der Dispersion erfolgt und, nach der Rotationsbeschichtung, auf den NP-Polymer-Film übertragen wird. Oberhalb des Grenzwertes ( $c_{\text{krit}}$ ), ist die Anzahl der NP so hoch, dass eine Trennung einzelner Nanopartikel durch Polymerketten nicht mehr möglich ist. Als Folge bilden sich kleine Agglomerate, die während der Rotationsbeschichtung (Zentrifugalkraft) auf der Oberfläche NP-Inseln ausbilden und sich mit zunehmender NP-Konzentration ausdehnen [Abb. 11.7 (e) und (f)].

Die Oberflächenmorphologie der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-PNiPAAm-Kompositfilme wurde mittels AFM im intermittierenden Modus (Tapping®-Modus) untersucht. Zusätzlich wurde ein Phasenkontrast während der Messungen aufgenommen, um zwischen Polymer („orange“) und Nanopartikel („weiß“) unterscheiden zu können. In Abb. 11.9 sind die entsprechenden Bilder und Oberflächenprofile für eine reine PNiPAAm-Schicht und zwei NP-Polymer-Filme, mit einer Konzentration unterhalb (0.83 vol%) und oberhalb (2.46 vol%) des Grenzwertes zur Bildung von NP-Inseln dargestellt. Auch hier konnte eine homogene Verteilung einzelner Nanopartikel [Abb. 11.9 (d) und (e)] und die Bildung von NP-Inseln [Abb. 11.9 (g) und (h)] detektiert werden bzw. zeigte sich, dass diese NP-Inseln sich auf der Oberfläche und nicht innerhalb des Films befinden. Deutlicher wird dies bei Betrachtung des Oberflächenprofils in Abb. 11.9 (i), das für diese Inseln eine durchschnittliche Erhebung von ca. 5 nm zeigt, die in der

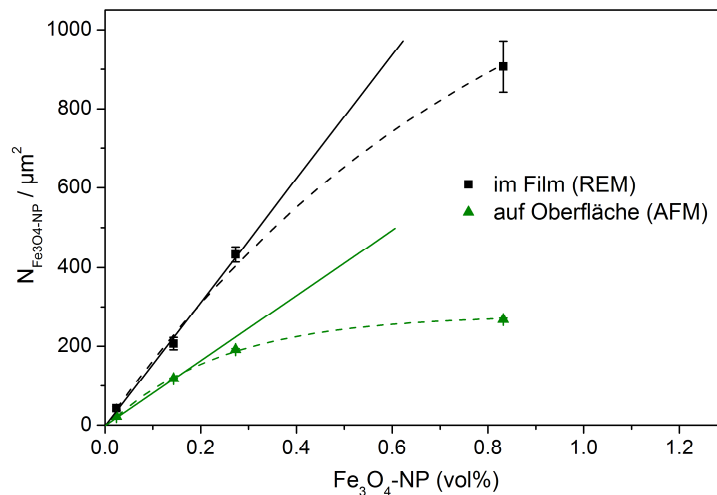
Nähe des Kerndurchmessers der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP (6.7 nm) liegt. Im Falle der einzelnen, verteilten Nanopartikel [Abb. 11.9 (f)] ragen diese nur 2-3 nm raus und sind somit zu ca. 50 % im Polymerfilm eingebettet. Die Auswertung der Oberflächenrauheit, sowie gemessener Schichtdicken (mittels AFM) erfolgt in Zusammenhang mit den SE-Ergebnissen im Abschnitt 11.2.2.

Zusätzlich wurde die Anzahl der NP (pro  $\mu\text{m}^2$ ) auf der Oberfläche (AFM) und im Film (REM) bestimmt und ist in Abb. 11.10 in Abhängigkeit der suspendierten NP-Konzentration dargestellt. In beiden Fällen steigt die Anzahl der NP mit Zunahme der NP-Konzentration linear an, wobei mehr NP im Film, als auf oder nahe der Oberfläche gefunden wurden. Oberhalb von 0.27 vol% weicht der Verlauf vom linearen Verhalten ab und nähert sich einem



**Abbildung 11.9** AFM-Aufnahmen (von links nach rechts: Oberflächenmorphologie, Phasenkontrast und Querschnittsprofil) von (a-c) einer reinen PNiPAAm-Bürste und (d-i)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-PNiPAAm-Kompositfilmen mit einer NP-Konzentration von 0.83 vol% (d-f) und 2.46 vol%(g-i); der Messbalken beträgt 400 nm.





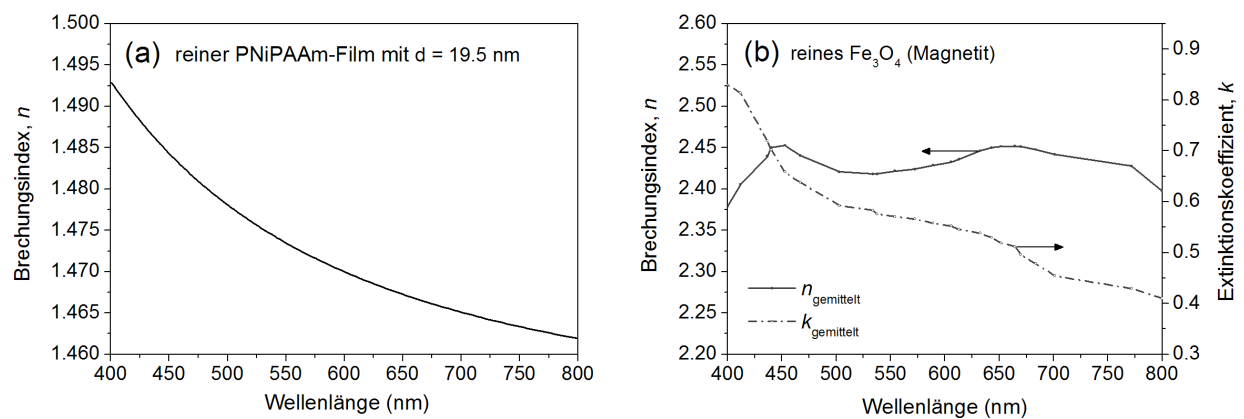
**Abbildung 11.10** Anzahl der mittels AFM und REM ermittelten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP pro Fläche ( $\mu\text{m}^2$ ) in Abhängigkeit der ermittelten NP-Konzentration in (schwarz) und auf (grün) den  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-PNiPAAm-Kompositfilmen.

Sättigungs- bzw. Maximalwert von  $270 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$  (AFM) und  $907 \pm 65 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$  (REM) für eine Konzentration von 0.83 vol%. Daraus folgt, dass sich an diesem Punkt ca. 1/3 der NP auf oder in der Nähe der Oberfläche befinden, während der Rest im Inneren des ca. 25 nm NP-Polymer-Films verbleibt. Zudem fällt auf, dass bei niedrigeren NP-Konzentrationen ( $<0.3 \text{ vol}\%$ ) das Verhältnis von Oberflächen-NP zu Film-NP höher ist (ca. 50 %) und in diesem Bereich die Anordnung der NP nahe der Oberfläche etwas bevorzugter zu sein scheint.

### 11.2.2 Bestimmung der Nanopartikelkonzentration mittels Ellipsometrie

Wie bereits eingangs erwähnt, wurde für die Bestimmung der Nanopartikelkonzentration (in vol%) in den NP-Polymer-Kompositfilmen, ein EMT-Ansatz nach Maxwell-Garnett (Abschnitt 7.2.1) verwendet, mit dem ein 2-Komponentensystem, bestehend aus einzelnen Partikeln eingebettet in einer Matrix, beschrieben werden kann. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Partikel nicht miteinander wechselwirken und bei Verwendung von sichtbaren Wellenlängen (400-800 nm) kleiner als 20 nm sein sind.<sup>304</sup> Für eine erfolgreiche Anwendung des EMT-Modells, müssen die dielektrischen Funktionen bzw. optischen Konstanten ( $n$  und  $k$ ) der einzelnen Komponenten bekannt sein.

Für das verwendete Polymer wurde  $n$  separat, durch Messung eines reinen PNiPAAm-Films ohne NP, ermittelt [Abb. 11.11 (a)], während es im Speziellen für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel keine tabellierten, optischen Konstanten gibt bzw. die Ermittlung dieser Daten nicht trivial ist. Daher wurden die  $n$ - und  $k$ -Werte von reinem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit), gemittelt aus drei verschiedenen Literaturquellen,<sup>368–370</sup> verwendet [Abb. 11.11 (b)] und die aus dem Modell



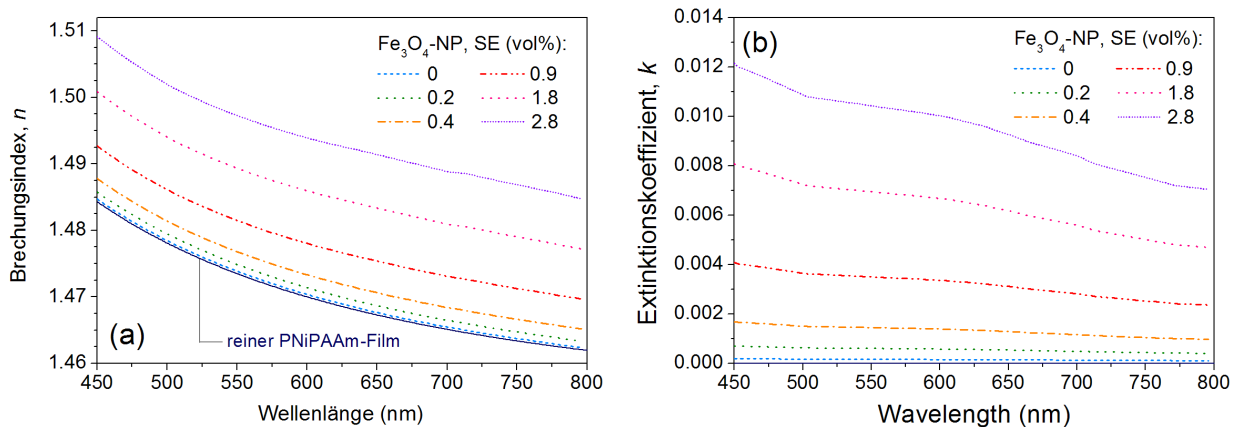
**Abbildung 11.11** Für den EMT-Ansatz nach Maxwell-Garnett (optisches Modell) verwendete optische Konstanten ( $n$  und  $k$ ) in Abhängigkeit der Wellenlänge: (a) einer reinen PNiPAAm-Schicht und (b) von reinem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit), gemittelt aus drei verschiedenen Literaturquellen.<sup>368–370</sup>

erhaltenen NP-Konzentrationen und Schichtdicken der präparierten NP-Polymer-Filme mit Hilfe der REM, AFM und XPS überprüft. Im Fall der REM-Analyse wurde, unter Zuhilfenahme der Software-gestützten Partikelanalyse, die Anzahl der NP pro  $\mu\text{m}$  bestimmt und mittels AFM die Schichtdicke der Filme gemessen. Zusammen mit dem Durchmesser (TEM) und der korrigierten Dichte (TGA) der Nanopartikel wurde dann über einfache geometrische bzw. mathematische Beziehungen die Konzentration berechnet.

In Tabelle 11.1 sind die *best-fit*-Ergebnisse des EMT-Modells (Wellenlängenbereich: 450–800 nm) zusammengefasst und zeigen eine gute bis sehr gute Übereinstimmung ermittelten NP-Konzentrationen (SE) gegenüber den suspendierten Werten. Mit zunehmendem NP-Anteil steigt die Schichtdicke der NP-Polymer-Filme von 19 auf 30 nm bzw. findet eine Erhöhung des Brechungsindex von 1.468 auf 1.492 statt. Dabei befinden sich die MSE-Werte in einem akzeptablen Bereich ( $\sim 1.4$ ) und zeigen fast keinen Unterschied zum reinen PNiPAAm-Film. Lediglich der letzte Eintrag mit einer NP-Konzentration von 2.8 vol%, fällt mit einem

**Tabelle 11.1** *best-fit*-Ergebnisse des EMT-MG-Modells in Bezug auf die <sup>a</sup>suspendierten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-Konzentrationen: <sup>b</sup>ermittelte NP-Konzentration, Schichtdicke ( $d$ ), Brechungsindex ( $n_{632.8}$ ) und mittlerer quadratischer Fehler (MSE) der Anpassung.

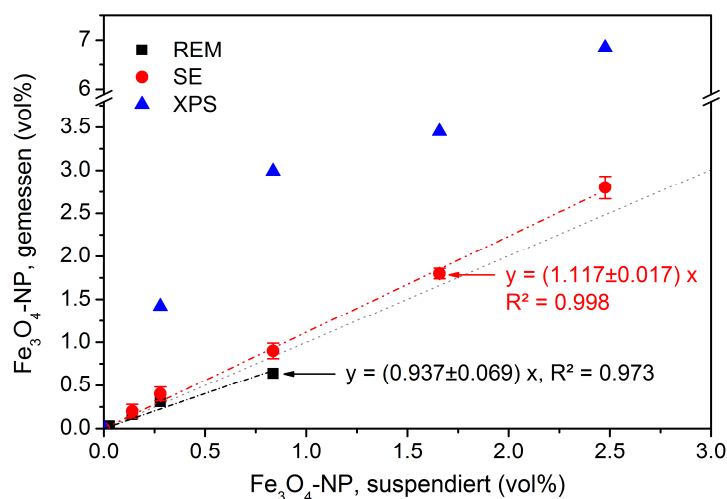
<sup>a</sup> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (vol%)	<sup>b</sup> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (vol%)	$d$ (nm)	$n_{632.8}$	MSE
0	0	$18.8 \pm 0.05$	1.468	1.408
0.02	$0 \pm 0.09$	$19.1 \pm 0.01$	1.469	1.507
0.15	$0.2 \pm 0.08$	$19.0 \pm 0.01$	1.470	1.315
0.27	$0.4 \pm 0.08$	$20.0 \pm 0.01$	1.471	1.371
0.83	$0.9 \pm 0.09$	$25.0 \pm 0.01$	1.476	1.373
1.65	$1.8 \pm 0.06$	$29.0 \pm 0.01$	1.484	1.364
2.45	$2.8 \pm 0.13$	$30.7 \pm 0.20$	1.492	2.966



**Abbildung 11.12** (a) Effektiver Brechungsindex und (b) effektiver Extinktionskoeffizient von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-PNiPAAm-Kompositfilmen in Abhängigkeit der Wellenlänge und für unterschiedliche NP-Konzentrationen.

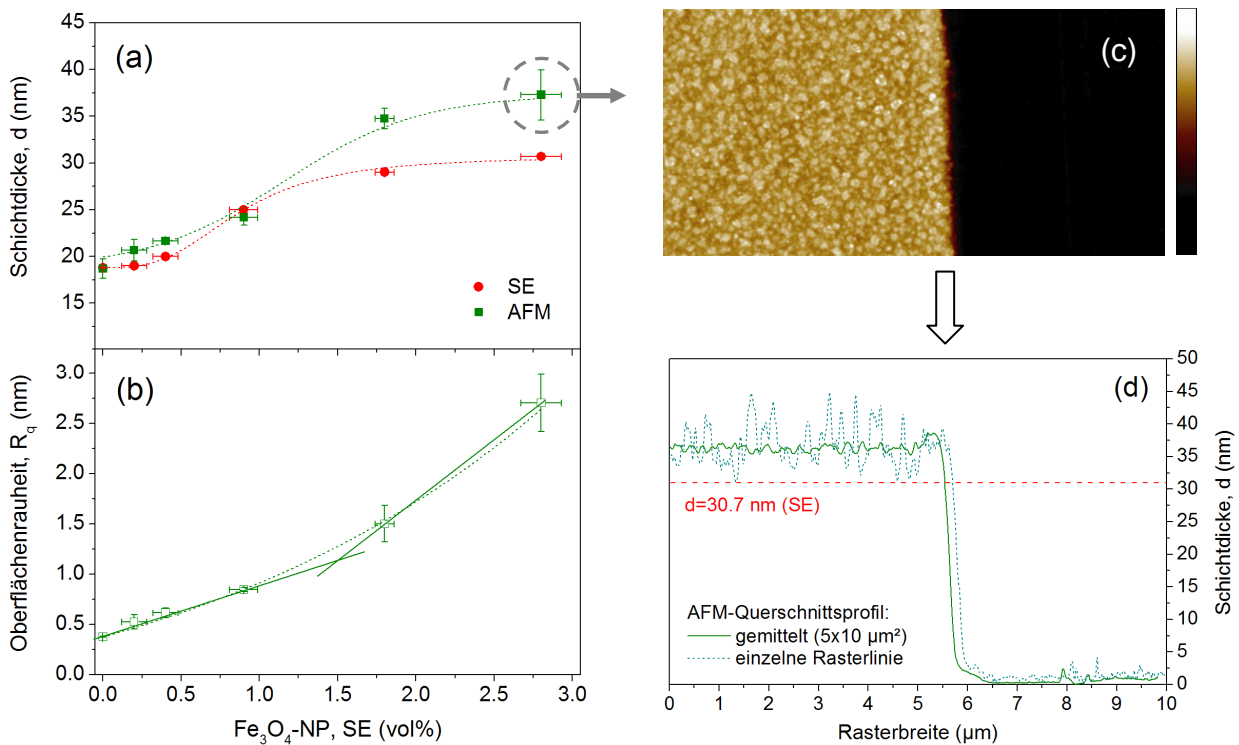
MSE von 2.966 doppelt so hoch aus. Die erhöhte Schichtdicke kann nicht als Grund angeführt werden, da die vorherige Probe mit 1.8 vol% und 29 nm sehr gut (MSE=1.364) mit dem SE-Modell übereinstimmt. Wahrscheinlicher ist, dass die auf der Oberfläche entstandenen NP-Inseln und die dadurch veränderte Oberflächenrauheit eine Erklärung für die Erhöhung des MSE darstellt. Die Oberfläche ist in diesem Fall nicht so flach, wie sie von dem SE-Boxmodell angenommen wird. Diese Diskrepanz spiegelt sich in dem erhöhten MSE wieder. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurde in dem EMT-Modell eine zusätzliche Rauheitsschicht eingefügt. Jedoch konnten die Ergebnisse dadurch nicht verbessert werden. Neben der Schichtdicke und NP-Konzentration wurden auch die optischen Konstanten der NP-Polymer-Filme extrahiert und sind in Abb. 11.12 (a) und (b) in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Sowohl für  $n$  als auch  $k$  zeigen die Kurvenverläufe ein physikalisch, sinnvolles Verhalten und steigen erwartungsgemäß mit zunehmender NP-Konzentration an, da sich immer mehr optisch dichte und leicht absorbierende  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP im System befinden.

In Abb. 11.13 sind die durch SE, REM und XPS ermittelten NP-Konzentrationen in den  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PNiPAAm-Kompositfilmen als Funktion der suspendierten Konzentration dargestellt. Im Falle der SE- und REM-Ergebnisse konnte eine relativ gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten gefunden werden. Weiterhin wurde für beide Methoden ein linearer Zusammenhang festgestellt und ein Anstieg von  $1.117 \pm 0.017$  ( $R^2=0.998$ ) für SE bzw.  $0.937 \pm 0.017$  ( $R^2=0.973$ ) für REM ermittelt. Auch fügt sich die Probe mit 2.8 vol% in den allgemeinen Trend ein, obwohl sie auf Grund ihrer Oberflächenbeschaffenheit nur eingeschränkt für SE-Messungen geeignet ist. Mit Hilfe der XPS wurde das Fe/N-Verhältnis der NP-Polymer-Filme gemessen und daraus die Volumenanteile an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP berechnet. Diese weichen von den Erwartungswerten um das 2-5fache ab und zeigen im Kurvenverlauf (Abb. 11.13) keinen



**Abbildung 11.13** Durch SE (rote Kreise), REM (schwarze Vierecke) und XPS (blaue Dreiecke) ermittelte NP-Konzentration in den Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PNiPAAm-Kompositfilmen als Funktion der suspendierten Konzentration.

linearen Zusammenhang. Jedoch kann bis zu einem Anteil von 2 vol% (suspendiert) ein Sättigungsverhalten der Nanopartikel nahe der Oberfläche beobachtet werden, das mit den Ergebnissen aus der AFM-Partikelanalyse (Abb. 11.10) vergleichbar ist bzw. diese bestätigt. Die erhöhten XPS-Werte in Abb. 11.13 können durch die hohe Oberflächensensitivität der Messmethode erklärt werden, die durch eine Informationstiefe von typischerweise ca. 6 nm (max. 10 nm) limitiert ist.<sup>317</sup> Werden Photoelektronen tief in einer Probe generiert, können diese mit anderen Elektronen im Material interagieren und verbrauchen dabei ihre kinetische Energie vollständig oder teilweise. Diese unelastisch, gestreuten Photoelektronen tragen nicht zur spektralen Information bei, da deren Energie in keinem Zusammenhang zum Ursprung steht. Photoelektronen, die nahe der Oberfläche erzeugt werden, haben eine viel geringere Wahrscheinlichkeit mit anderen Elektronenorbitalen zu interagieren und tragen daher zur spektralen Information bei.<sup>317</sup> Diese Information nimmt exponentiell mit der Probertiefe bzw. Schichtdicke ab. Daher liefern Materialien in den oberen Nanometern, z.B. eines Films, einen höheren Beitrag zur Oberflächenkonzentration. Der AFM-Querschnitt der Probe mit 0.9 vol% NP [Abb 11.9 (i)] z.B. zeigt, dass die Nanopartikel nicht komplett im Film eingebettet sind und 2-3 nm aus der Oberfläche rausragen. Für die XPS-Analyse bedeutet dies, dass ein höherer Beitrag an Fe-Photoelektronen gemessen wird, wodurch das Fe/N-Verhältnis beeinflusst wird und sich rechnerisch eine höhere NP-Konzentration ergibt. Dieser Beitrag variiert für jede Probe aufgrund der Anzahl der Nanopartikel auf der Oberfläche (Abb. 11.10), wobei der Unterschied zwischen suspendierten und gemessenen Werten (XPS) mit zunehmender NP-Konzentration von 5.1fach (1.42 vol%) zu 2.1fach (3.45 vol%) abnimmt. Für die Probe mit 2.8 vol% (SE) bzw. 6.89 vol% (XPS) kann der wesentlich höhere XPS-Wert durch die Bildung der



**Abbildung 11.14** Einfluss der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP auf die (a) durch SE (rote Kreise) und AFM (grüne Vierecke) ermittelte Schichtdicke und (b) Oberflächenrauheit der NP-PNiPAAm-Kompositfilme. Für die Probe mit 2.8 vol% NP sind zusätzlich Oberflächenmorphologie (c) und Querschnittsprofil (d) dargestellt.

NP-Inseln auf der Oberfläche erklärt werden. Diese nehmen nicht nur in z-Richtung [ $\sim 5$  nm, Abb. 11.9 (l)], sondern auch in lateraler Ausdehnung wesentlich mehr Platz ein und beeinflussen somit noch stärker das Fe/N-Verhältnis und letztlich die ermittelte NP-Konzentration.

Der Einfluss der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP auf die Schichtdicke (SE vs. AFM) und Oberflächenrauheit der NP-Polymer-Filme ist in Abb. 11.14 (a) und (b) dargestellt. Bis zu einer NP-Konzentration von 0.9 vol% stimmen die Werte für die ermittelten Schichtdicken gut bis sehr gut überein und bestätigen die Richtigkeit des angewandten SE-Modells. Für die Proben mit 1.8 vol% und 2.8 vol% wurde durch AFM-Messungen eine um 20-21% (+5.8 und +6.3 nm) höhere Schichtdicke gefunden, was auf die veränderte Oberflächenmorphologie (NP-Inseln) dieser Systeme zurückgeführt werden kann. Abb. 11.14 (c) und (d) zeigen, wie dieser Effekt sich auf die Bestimmung der Schichtdicke auswirkt. Während für einzelne Rasterlinien Schichtdicken zwischen 31-45 nm detektiert werden können, ergibt sich nach Durchschnittsbildung über eine Fläche von 10 x 5  $\mu\text{m}^2$  ein Wert von 37 nm, während mit Hilfe der SE eine Schichtdicke von 30.7 nm gemessen wurde. Dieser Wert jedoch wurde mit einem Box-Modell ermittelt, das die Oberflächenmorphologie nicht berücksichtigt und sollte daher genauso kritisch betrachtet werden, wie die AFM-Ergebnisse. In Abb. 11.14 (b) ist die Oberflächenrauheit der NP-Polymer-Filme in Abhängigkeit der NP-Konzentration dargestellt und zeigt, dass diese

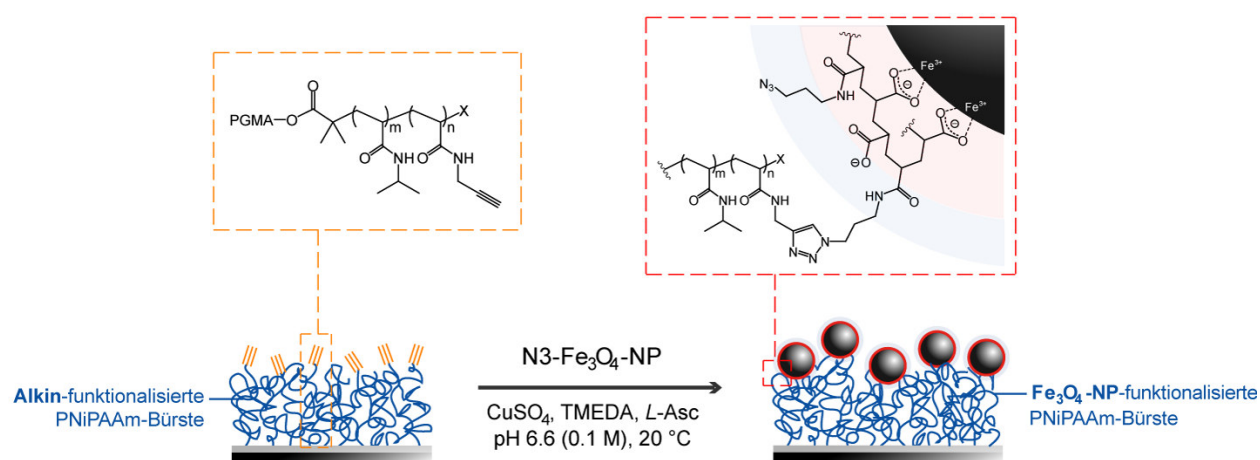


unterhalb von  $\sim 0.5$  vol% noch relativ gering (0.4-0.6 nm) ist und mit zunehmendem NP-Anteil linear ansteigt. Weiterhin fällt auf, dass ab ca. 1.5 vol% der Anstieg steiler wird und für 2.8 vol% den Maximalwert von 2.7 nm erreicht. Bezüglich dieser Ergebnisse und der REM-Analyse, kann der Wert von 1.5 vol% als Grenzwert zur Bildung von NP-Inseln, aber auch als oberstes Limit zur Herstellung von dünnen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-PNiPAAm-Kompositfilmen mit homogen verteilten Nanopartikeln, betrachtet werden.

### 11.3 Anbindung von Azid-funktionalisierten $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln

Für die Umsetzung von Azid-funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln ( $\text{N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$ ) mit Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten (Abb. 11.15) wurde erneut die Kupfer(I)-katalysierte Azid/Alkin-Cycloaddition (CuAAC) verwendet und die NP kovalent, unter Ausbildung des entsprechenden 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazols, an die Kettenenden der Polymerbürsten angebunden. Hierbei wurden analoge Reaktionsbedingungen, wie in Kapitel 10), verwendet und die Reaktionszeit auf 17 Stunden festgesetzt, um eine maximale Beladung an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP für unterschiedliche Pfröpfungsichten zu erhalten. Die eingesetzten  $\text{N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$ -Dispersionen zeigten im verwendeten Zeitraum hohe Stabilität ohne das Auftreten von Niederschlägen oder Trübungen. Die Verwendung eines Puffers war essentiell, um das Agglomerieren der NP (durch Ascorbinsäure) zu unterbinden.

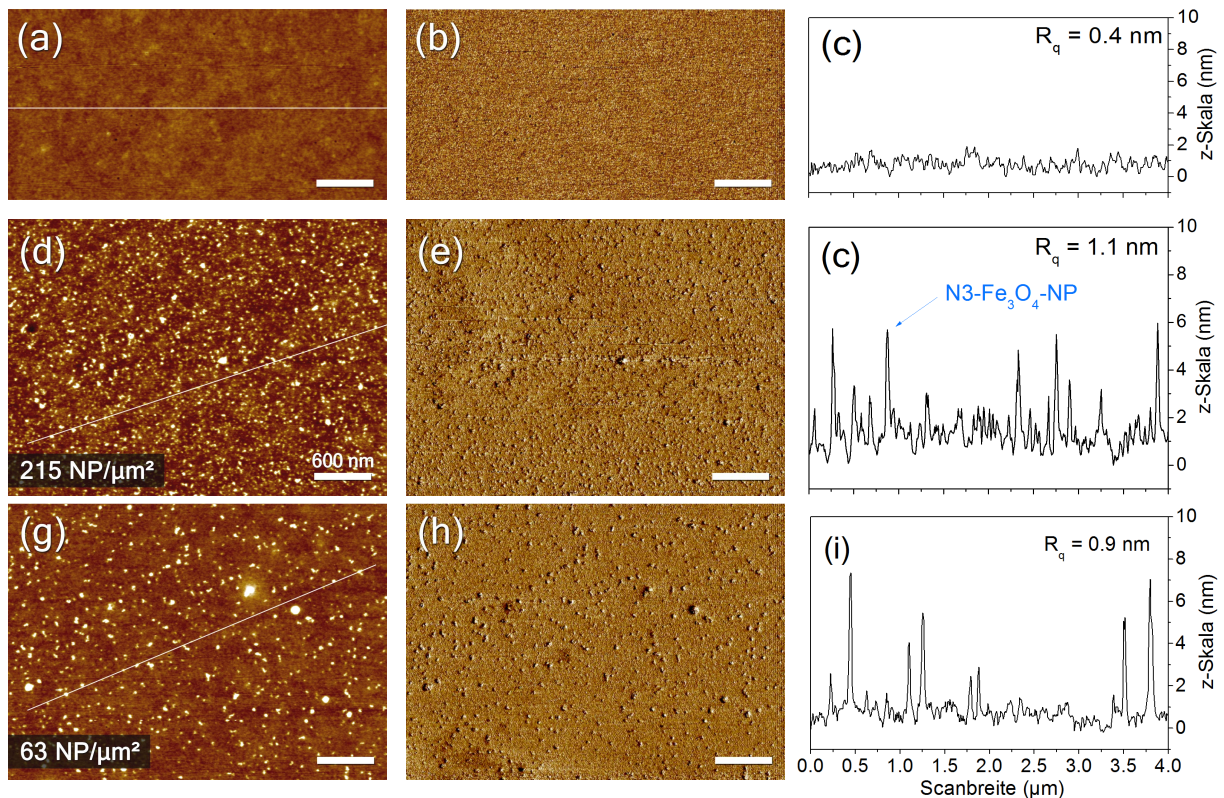
Die Analyse der NP-funktionalisierten Polymerbürsten erfolgte mit Hilfe von AFM und SE, wobei für die Modellierung der experimentellen Daten die in 11.2.2 vorgestellten optischen Modelle verwendet wurden.



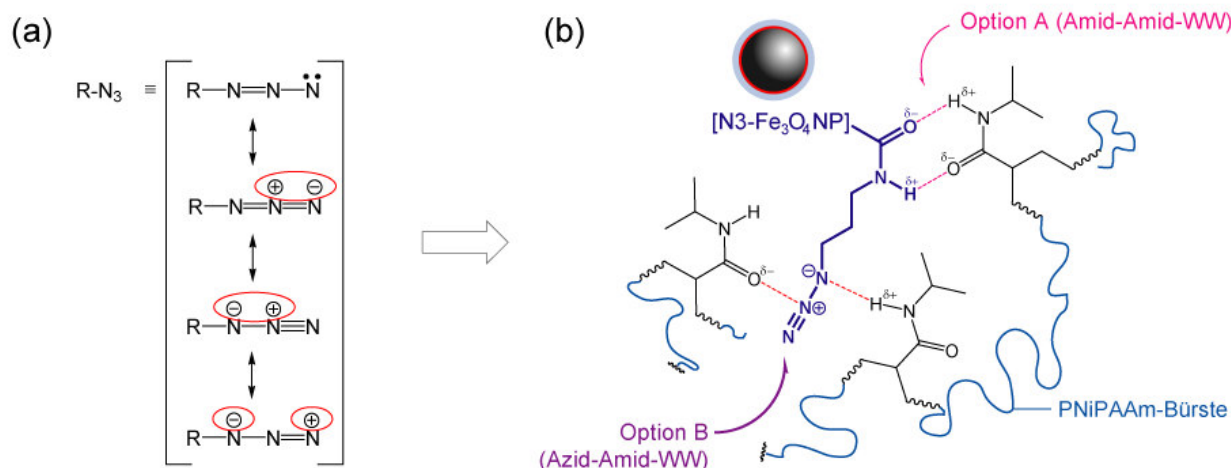
**Abbildung 11.15** Reaktionsschema der Kupfer(I)-katalysierten Alkin-Azid-Cycloaddition (CuAAC) von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mit Azid-funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln.

### 11.3.1 Oberflächenmorphologie der NP-modifizierten Polymerbürsten

Nach der Anbindung von  $\text{N3-Fe}_3\text{O}_4$ -NP an Alkin-funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ), konnte eine homogene Verteilung der Nanopartikel auf der Oberfläche [Abb. 11.16 (d) und (e)], ohne Anzeichen möglicher Effekte durch Phasenseparation, gefunden werden. Nach anschließender Partikelanalyse wurde eine Beladung von  $215 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$  ermittelt, jedoch bezieht sich dieser Wert nicht nur auf einzelne NP mit mittleren Durchmessern von ca. 7 nm, sondern auch auf größere NP-Aggregate (4-6 NP) zwischen 20-30 nm. Ob sich diese Aggregate während der *Click*-Reaktion bilden oder erst auftreten, wenn die Substrate aus der Reaktionslösung genommen werden (Kollabieren der Polymerbürsten) konnte nicht genau geklärt werden. Jedoch ist es denkbar, dass auch Effekte der Polydispersität ( $M_w/M_n=1.35$ ) eine Rolle spielen, die das Streckverhalten der Polymerketten beeinflussen und sich somit auch auf die Lage der reaktiven Anbindungspunkte (Alkingruppen) auswirken. Im Oberflächenprofil [Abb. 11.16 (f)] zeigt sich, dass ein Teil der NP ca. 4.5 nm (64 %) aus dem Polymerfilm „rausragt“, während andere NP fast komplett in der Schicht eingebettet sind. Dies könnte ebenfalls auf Effekte der Polydispersität, aber auch auf simple Größenunterschiede der NP



**Abbildung 11.16** AFM-Aufnahmen (von links nach rechts: Oberflächenmorphologie, Phasenkontrast und Querschnittsprofil) von (d-f) Alkin- ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) und (g-i) nicht-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten vor (a-c) und nach (d-i) der CuAAC mit Azid-funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln; der Messbalken beträgt 600 nm.



**Abbildung 11.17** (a) Mesomere Grenzstrukturen der polarisierbaren Azid-Gruppe<sup>334</sup> und (b) schematische Darstellung möglicher Wechselwirkungen der Azid-funktionalisierten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP mit den PNiPAAm-Bürsten.

zurückgeführt werden. Mögliche Erklärungsansätze werden in Zusammenhang mit der Pfropfungsdichte in 11.3.2 diskutiert. Parallel zu den Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten wurden Kontrollexperimente mit nicht-funktionalisierten Polymerbürsten (P14) durchgeführt, die keine Alkinfunktionalität am freien Kettenende tragen, um mögliche Adsorptionseffekte der Nanopartikel ausschließen zu können. Jedoch zeigte sich, dass auch in Abwesenheit einer Alkinfunktionalität ein gewisser Anteil an N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP auf der Oberfläche adsorbiert wurde [Abb. 11.16 (g) und (h)] und weder durch mehrfaches Spülen, noch Ultraschallbehandlung, entfernt werden konnten. Mit einer Beladung von 63 NP/μm<sup>2</sup> entspricht dies einem Anteil von ca. 29 % (vgl. 215 NP/μm<sup>2</sup>), der auf die Adsorption von N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP an PNiPAAm-Bürsten fällt, wobei beim Vergleich von Abb. 11.16 (d) und (g) hauptsächlich NP-Aggregate, anstatt einzelne NP, adsorbiert wurden. Der Ursprung dieser Wechselwirkung liegt in der Funktionalisierung der Nanopartikel mit dem C3-Azidlinker. Dieser verfügt neben der polarisierbaren Azidgruppe über eine Amidfunktion (Abb. 11.17) und bietet somit zwei potentielle Optionen für mögliche Donor-Akzeptor-Beziehungen (H-Brückenbindungen) mit den Amidgruppen in PNiPAAm (Abb. 11.17). Diese jedoch könnten durch sterische Effekte (Isopropylgruppe bzw. kurzer C3-Spacer) beeinflusst werden, wodurch die Beiträge der einzelnen Wechselwirkungen variieren, aber in Summe noch groß genug wären, um die Nanopartikel an den Polymerketten zu binden. Kontrollexperimente mit PAA-modifizierten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP (Anhang A18) zeigten, dass keine Wechselwirkung der PAA-Schicht mit den PNiPAAm-Bürsten bei pH 6.6 stattfand und die Adsorption der N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP auf die Anwesenheit des C3-Azidlinkers zurück zuführen ist.

**Tabelle 11.2** Eigenschaften von Alkin- und nicht-funktionalisierten PNiPAAM-Bürsten vor und nach der CuAAC mit N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP, in trockenem Zustand: Anzahl der Alkingruppen pro Kette ( $N_{\text{Alk}}$ ), Pfropfungsdichte ( $\sigma$ ), Schichtdicke ( $d$ ), Brechungsindex ( $n_{832.8}$ ), Extinktionskoeffizient ( $\epsilon_{832.8}$ ), NP-Konzentration, mittlerer quadratischer Fehler (MSE) und Oberflächenrauheit ( $R_q$ ).

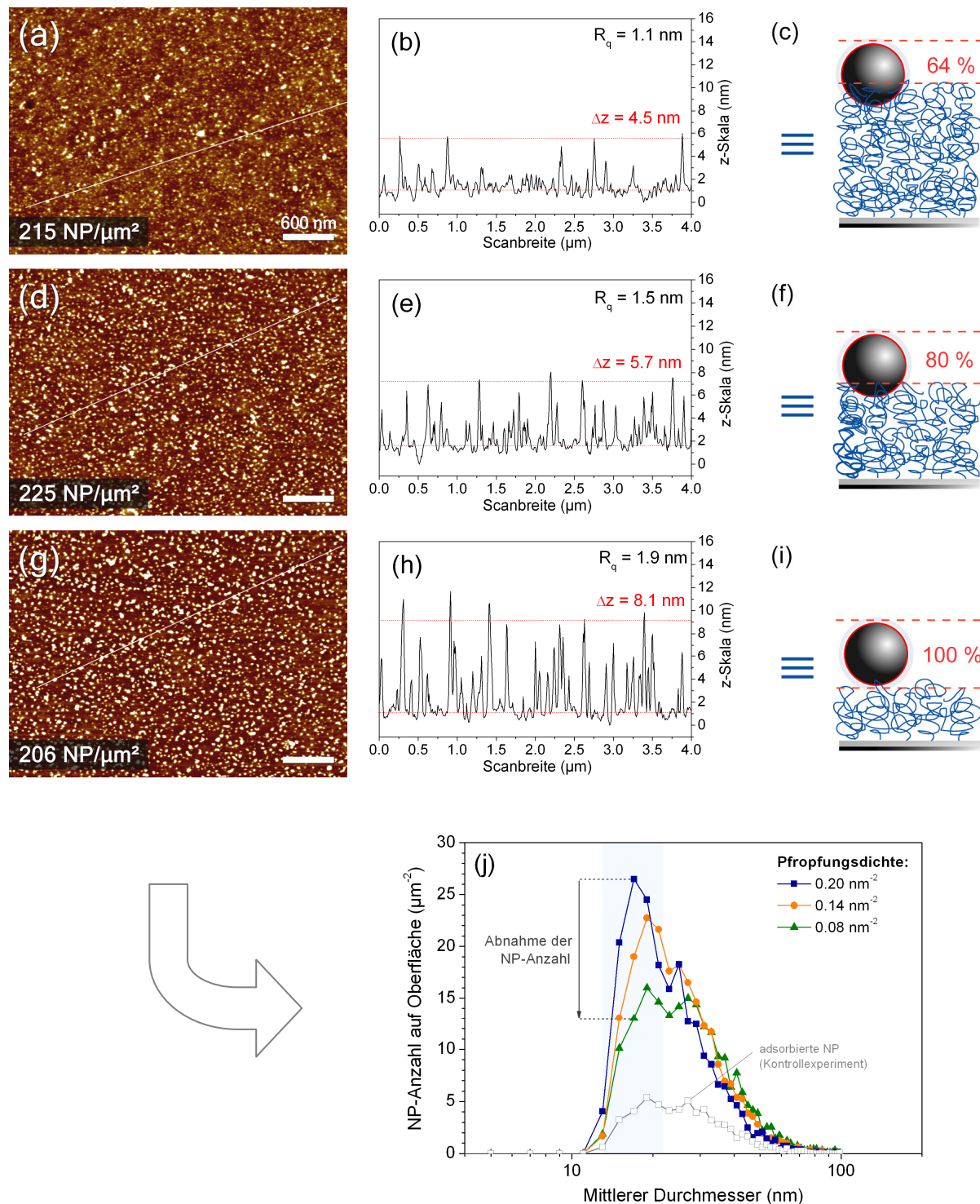
Nr.	CuAAC	$N_{\text{Alk}}$	$\sigma$ (nm <sup>-2</sup> )	$d$ (nm)	$n_{832.8}$	$\epsilon_{832.8}$	NP (vol%)	MSE	$R_q$ (nm)
P10E	vor	3	0.20	14.4	1.502	-	-	0.492	0.4
	nach			14.6	1.513	0.005	1.3	0.524	1.1
P14	vor	-	0.19	14.1	1.490	-	-	0.462	-
	nach			14.3	1.498	0.002	0.4	0.386	0.9

Die Oberflächenrauheit nach der Anbindung der N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP nahm erwartungsgemäß zu und stieg von 0.4 nm (PNiPAAM-Bürste ohne NP) auf 1.1 nm für das System P10E bzw. 0.9 nm für das Kontrollsystem P14 (Tab. 11.2). Da die letzten beiden Werte relativ nahe beieinander liegen, kann davon ausgegangen werden, dass die NP-Aggregate hauptsächlich für die veränderte Oberflächenrauheit verantwortlich sind. Mittels SE wurde für die Alkin-funktionalisierte Polymerbürste P10E eine NP-Konzentration von 1.3 vol% ermittelt, während sich für das nicht-funktionalisierte System P14 ein Wert von 0.4 vol% ergab (Tab. 11.2). Dies entspricht einem Anteil von 31 % und ist vergleichbar mit den Ergebnissen aus der Partikelanalyse (29%).

### 11.3.2 Anbindung bei unterschiedlichen Pfropfungsdichten

Das Polymerbürstensystem P10E wurde für drei verschiedene Pfropfungsdichten ( $\sigma = 0.20, 0.14$  und  $0.08 \text{ nm}^{-2}$ ) mit N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP funktionalisiert, wobei die *Click*-Reaktion in einem Gefäß durchgeführt wurde und somit komplett identische Reaktionsbedingungen vorlagen. In allen drei Fällen wurde eine homogene Verteilung der NP bzw. NP-Aggregate gefunden [Abb. 11.18 (a), (d) und (g)], wobei es auf den ersten Blick so scheint, als hätte sich die Anzahl dieser Aggregate für die geringste Packungsdichte erhöht. Mit Hilfe der Software-gestützten Partikelanalyse (Anhang A19) wurden NP-Beladungen von 215, 225 und 206 NP/ $\mu\text{m}^2$  für die Pfropfungsdichten 0.20, 0.14 und  $0.08 \text{ nm}^{-2}$  gefunden. Diese Werte liegen zwar relativ nahe beieinander, jedoch kann nicht zwischen einzelnen NP und NP-Aggregaten unterschieden werden. Daher wurde ein Histogramm von der Anzahl detektierbarer NP als Funktion des mittleren Durchmessers erstellt [Abb. 11.18 (j)] und zeigt, dass mit Reduktion der Pfropfungsdichte eine Abnahme einzelner NP ( $d < 20 \text{ nm}$ ) stattfindet, während die Anzahl der NP-Aggregate ( $d > 25 \text{ nm}$ ) relativ konstant bleibt. Weiterhin zeigt sich, dass die im





**Abbildung 11.18** Oberflächenmorphologie, Querschnittsprofil und schematische Darstellung (von links nach rechts) von Alkin-funktionalisierten PNIPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) nach der CuAAC mit  $\text{N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$  für die Pfropfungsdichten (a-c)  $0.20 \text{ nm}^{-2}$ , (d-f)  $0.14 \text{ nm}^{-2}$  und (g-i)  $0.08 \text{ nm}^{-2}$ , sowie (j) Anzahl der Nanopartikel bzw. Aggregate auf der Oberfläche in Abhängigkeit des mittleren Durchmessers; der Messbalken beträgt 600 nm.

Kontrollexperiment (PNiPAAm-Bürste ohne Alkingruppen) detektierten Partikel zwar zahlenmäßig wesentlich geringer sind, aber dennoch in derselben Größenordnung liegen. Für eine Deutung dieser Effekte werden zwei Erklärungsansätze angenommen:

**1. Erklärungsansatz:** Es wird davon ausgegangen, dass eine Art Größenausschlusseffekt durch die NP-Aggregate stattfindet, der den Zugang einzelner NP zu den Alkingruppen der Polymerbürsten (bei geringeren Pfropfungsdichten) erschwert. Bei niedrigen Packungsdichten sind die Ketten weniger gestreckt, wodurch die Möglichkeit besteht, dass weniger Alkingruppen effektiv zugänglich sind. Diese Anzahl reicht zwar immer noch aus, um NP oder NP-Aggregate anzubinden, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass ein Aggregat aus mehreren NP auf mehr als eine Alkingruppe trifft und somit die effektive Anzahl an freien Alkingruppen für einzelne NP reduziert. Jedoch basiert dieser Erklärungsansatz darauf, dass die NP-Aggregate bereits vorhanden sind oder sich an der Grenzfläche Polymerbürste/Puffer vor der Klick-Reaktion bilden.

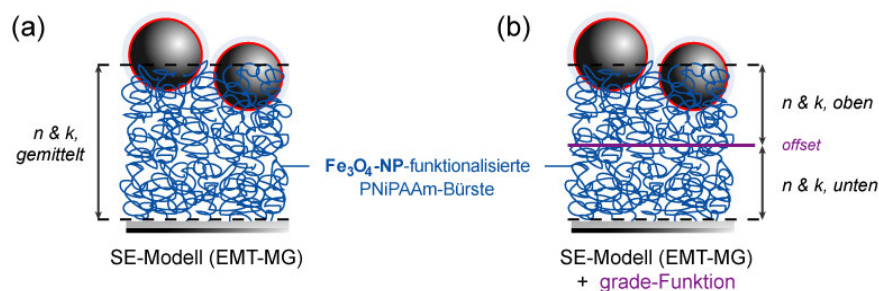
**2. Erklärungsansatz:** In diesem wird davon ausgegangen, dass die NP prinzipiell einzeln an die Polymerketten angebunden werden. Aufgrund der verringerten Pfropfungsdichte bildet sich nicht mehr ein reines Bürstenregime (Abschnitt 2.2) aus, sondern eine Mischform mit mehr oder weniger *mushroom*-Anteilen. Dadurch könnten die Bindungsstellen und somit NP *in situ* näher zusammengebracht und nach Entfernen des Puffers (Wassers) in gewisser Weise „fixiert“ werden, so dass die Anzahl einzelner NP reduziert wird.

Neben der unterschiedlichen Größenverteilung der NP auf der Oberfläche wurden weitere Besonderheiten bei der Analyse des Oberflächenprofils [Abb. 11.18 (b), (e) und (h)] entdeckt. Es zeigte sich, dass mit abnehmender Pfropfungsdichte der Anteil an NP, der aus dem Polymerfilm rausragt, zunimmt. Während bei einer moderaten Pfropfungsdichte von  $0.20 \text{ nm}^{-2}$  erst 4.5 nm (64 %) „rausragen“, sind es bei  $0.14 \text{ nm}^{-2}$  bereits 5.7 nm (80 %) und bei  $0.08 \text{ nm}^{-2}$  letztlich 8.1 nm (100%). Dies spiegelt sich auch in der Zunahme der Oberflächenrauheit wieder, die von 1.1 auf 1.9 nm steigt. Die in Abb. 11.18 dargestellten, schematischen Zeichnungen verdeutlichen diesen Effekt an Hand von einzelnen Nanopartikeln, jedoch muss beachtet werden, dass bei den gemessenen Abständen auch die NP-Aggregate mit einbezogen wurden und die Zeichnungen nicht das tatsächliche Profil beschreiben. Auch in diesem Fall wird angenommen, dass die Ausbildung der Bürsten- bzw. Mixregime *in situ* für die unterschiedliche Einbettung der NP im trockenen Zustand verantwortlich ist und auch sterische Effekte der NP untereinander eine Rolle spielen.

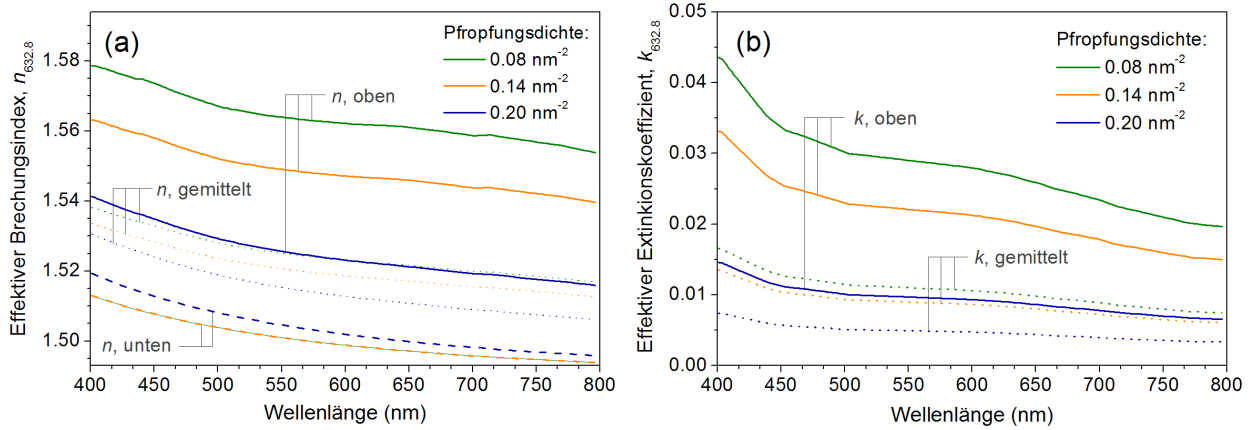
**Tabelle 11.3** Eigenschaften von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) vor und nach der CuAAC mit N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP, in trockenem Zustand: Pfpfungsichte ( $\sigma$ ), Schichtdicke ( $d$ ), Effektiver Brechungsindex ( $n_{632.8}$ ), Effektiver Extinktionskoeffizient ( $k_{632.8}$ ), NP-Konzentration, mittlerer quadratischer Fehler (MSE) und Oberflächenrauheit ( $R_q$ ).

P10E	$\sigma$ (nm <sup>-2</sup> )	$d$ (nm)	$n_{632.8}$	$k_{632.8}$	NP (vol%)	MSE	$R_q$ (nm)
vor CuAAC	0.08	5.4	1.496	-	-	0.608	-
	0.14	9.8	1.496	-	-	0.500	-
	0.20	14.4	1.502	-	-	0.492	0.4
nach CuAAC	0.08	5.7	1.522	0.010	2.8	0.642	1.9
	0.14	9.9	1.518	0.008	2.2	0.450	1.5
	0.20	14.6	1.513	0.005	1.3	0.524	1.1

In Tab. 11.3 sind die *best-fit*-Ergebnisse aus der SE-Analyse vor bzw. nach der CuAAC-Reaktion mit N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP zusammengefasst und zeigen in allen Fällen erwartungsgemäß eine Zunahme von effektivem Brechungsindex und Extinktionskoeffizient. Dagegen erscheint es ungewöhnlich, dass die ermittelte NP-Konzentration (bzw.  $k_{632.8}$ ) mit Abnahme der Pfpfungsichte zunimmt, obwohl etwa gleich viel NP auf der Oberfläche (AFM) detektiert wurden. Wie bereits in Kapitel 9 erwähnt, handelt es sich auch in diesem Fall um einen effektiven Extinktionskoeffizienten bzw. effektiven Volumenanteil. Beide beschreiben die Eigenschaften und Zusammensetzung der einzelnen Schichten, die unterschiedlich dick sind und bei einer relativ konstanten NP-Anzahl somit höhere bzw. niedrigere Volumenanteile und  $k$ -Werte besitzen. Beim Vergleich der Schichtdicken vor und nach der CuAAC-Reaktion fällt auf, dass sich diese Werte nur kaum geändert haben, obwohl laut AFM-Analyse die NP teilweise bis zu 8 nm aus dem Film „rausragen“. Der Grund hierfür ist letztlich der gleiche, wie bei der Entwicklung des SE-Modells in 11.2.2, der im Ansatz einem Box-Modell folgt. Diese zieht zwischen den einzelnen Schichten (z.B. Film und Luft) eine absolute Grenze, sofern die Unterschiede in den optischen Eigenschaften signifikant genug sind. Durch eine zusätzliche EMT-Schicht, die die Rauheit simuliert, kann dem abgeholfen werden. Trotzdem führte es auch



**Abbildung 11.19** Schematische Darstellung der verwendeten optischen Modelle (a) mit und (b) ohne *grade*-Funktion zur Bestimmung der optischen Konstanten von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten.



**Abbildung 11.20** (a) Effektiver Brechungsindex und (b) Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit der Wellenlänge für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) mit unterschiedlichen Pflropfungsdichten, basierend auf dem optischen SE-Modell mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) *grade*-Funktion, im trockenen Zustand.

bei diesen Proben zu keiner Verbesserung der Ergebnisse, da der Anteil an NP in dieser Schicht zu gering war. Jedoch konnten durch Modifizierung des verwendeten SE-Modells mit einer so genannten *grade*-Funktion (Abb. 11.19) zusätzliche Aussagen über den Verlauf der optischen Eigenschaften in den Schichten erhalten werden. Während das ursprüngliche SE-Modell  $n$  und  $k$  gemittelt über die komplette Schicht angibt, kann mit der zusätzlichen Funktion geklärt werden, wo sich optisch dünnere bzw. dichtere Bereiche im Film befinden. Dabei wird ein *offset* in der Mitte der Schicht inkl. gemittelter  $n$  und  $k$ -Werte, festgelegt und die Änderung der optischen Konstanten oberhalb und unterhalb von dem *offset* analysiert. Diese sind in Abb. 11.20 für die untersuchten Systeme dargestellt und zeigen in allen drei Fällen, dass der untere Teil der dünnen Filme nur aus Polymer besteht ( $k=0$ ), während der obere Teil einen erhöhten Anteil an NP aufweist und die Schichten in diesem Bereich, je nach Pflropfungsdichte, optisch dichter sind. Mit Hilfe der *grade*-Funktion konnten die optischen Eigenschaften der N3- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-modifizierten PNiPAAm-Bürsten präziser beschrieben werden und bestätigten die Resultate aus der AFM-Analyse.

Die Phasenbilder zu den in Abb. 11.18 dargestellten AFM-Bildern können in Anhang A20 eingesehen werden und zeigen, dass es sich bei den einzelnen Peak-Signalen um NP handelte.

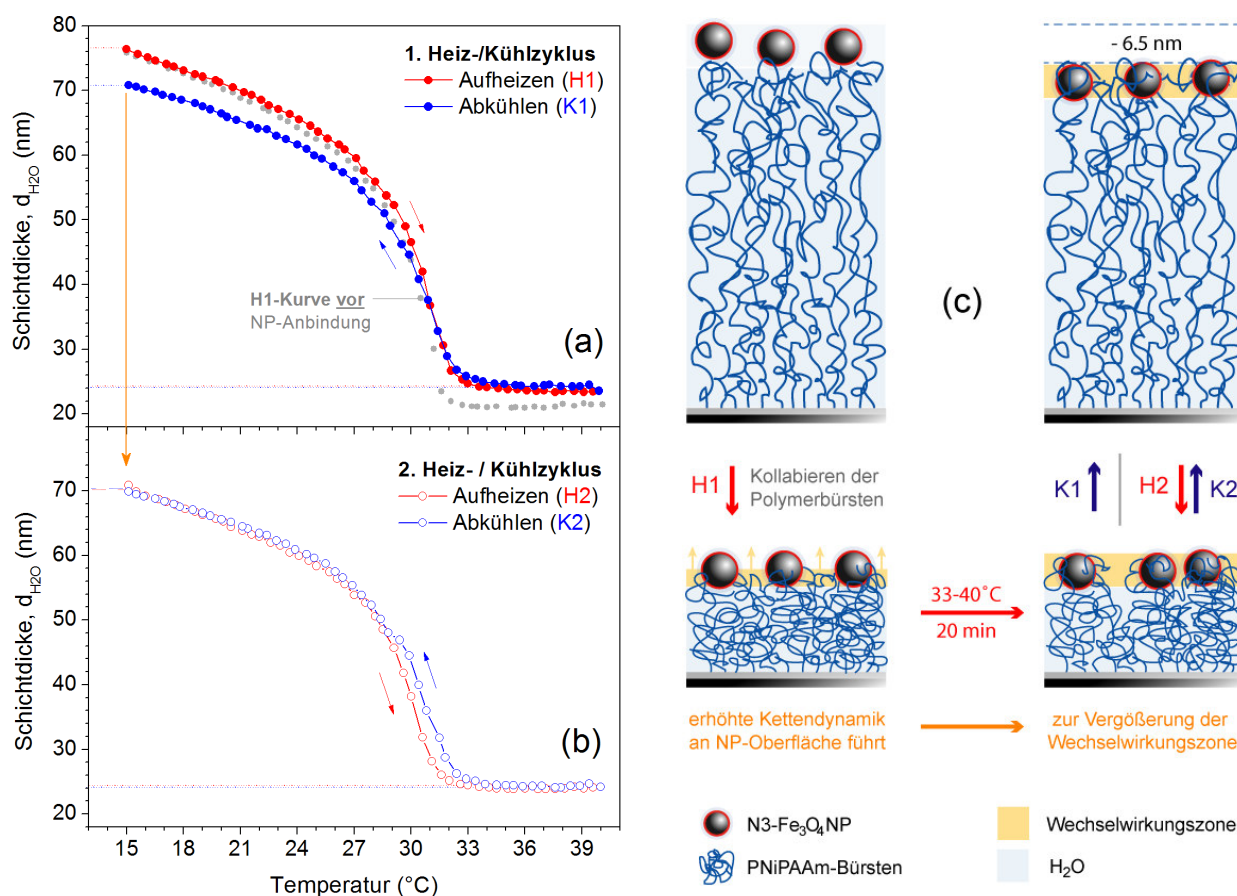
### 11.3.3 Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens

Zur Auswertung der experimentellen Daten wurde ein 2-Komponenten-EMT-Ansatz nach Bruggemann gewählt und die optischen Konstanten der trockenen NP-Polymerfilme bzw. die von reinem Wasser verwendet. Weitere Erläuterungen zum Ablauf der Messung, sowie des

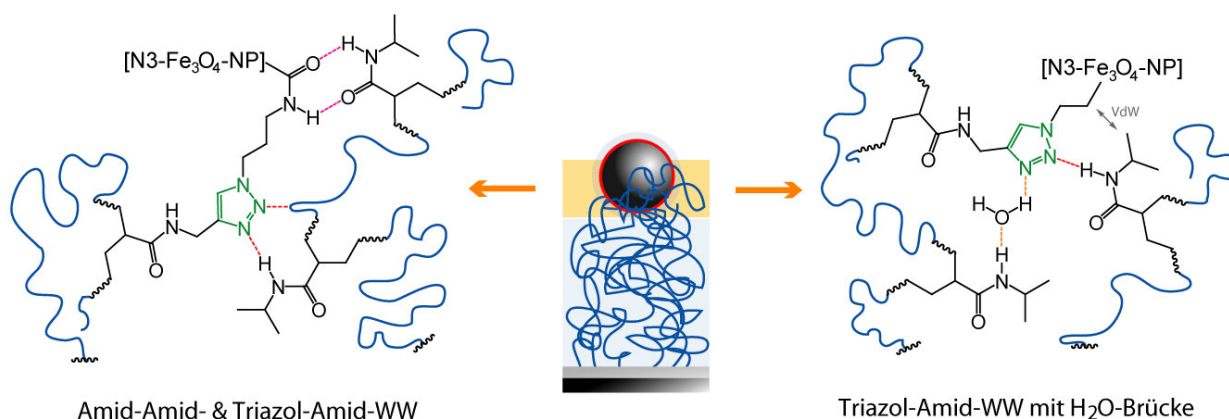


verwendeten SE-Modells können in Kapitel 7.1 nachgeschlagen werden. Für eine möglichst genaue Analyse des Schaltverhaltens der NP-modifizierten Polymerbürsten, wurden dieselben Systeme (Tab. 11.3) vor und nach der *Click*-Reaktion mit den  $\text{N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$  untersucht. Die gemessenen  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Werte, sowie kompletten Heiz- und Kühlkurven können in Anhang A21 eingesehen werden.

Zuerst wurde das Bürstensystem mit einer Pfpfungsichte von  $0.20 \text{ nm}^{-2}$  und einem  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$ -Anteil von 1.3 vol% untersucht und zeigte nach Auswertung der experimentellen Daten im 1. Heiz-/Kühlzyklus [Abb. 11.21 (a)] ein unerwartetes Verhalten der Schichtdicke (*in situ*). Die Messung startete bei  $15^\circ\text{C}$  mit einem Wert von  $76.5 \text{ nm}$  und nahm beim 1. Aufheizen (H1) erwartungsgemäß ab, wobei die Heizkurven vor (grau) und nach (rot) Anbindung der  $\text{N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$  unterhalb von  $31^\circ\text{C}$  nahezu identisch waren. Nachdem das Bürstensystem kollabierte, wurde eine Schichtdicke von  $24 \text{ nm}$  erreicht, die zwischen  $33\text{--}40^\circ\text{C}$  relativ konstant blieb. Beim 1. Abkühlen (K1) zeigte die Kühlkurve zwischen  $40\text{--}31.3^\circ\text{C}$  einen fast einheitlichen



**Abbildung 11.21** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (*in situ*) einer  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$ -funktionalisierten PNIPAAm-Bürste ( $N_{\text{Alk}}=3$ ,  $\sigma=0.20 \text{ nm}^{-2}$ , 1.3 vol% NP) bzgl. der Schichtdicke für den (a) 1. und (b) 2. Heiz-/Kühlzyklus, sowie (c) Erklärungsansatz (schematische Darstellung) für das reduzierte Streckverhalten.

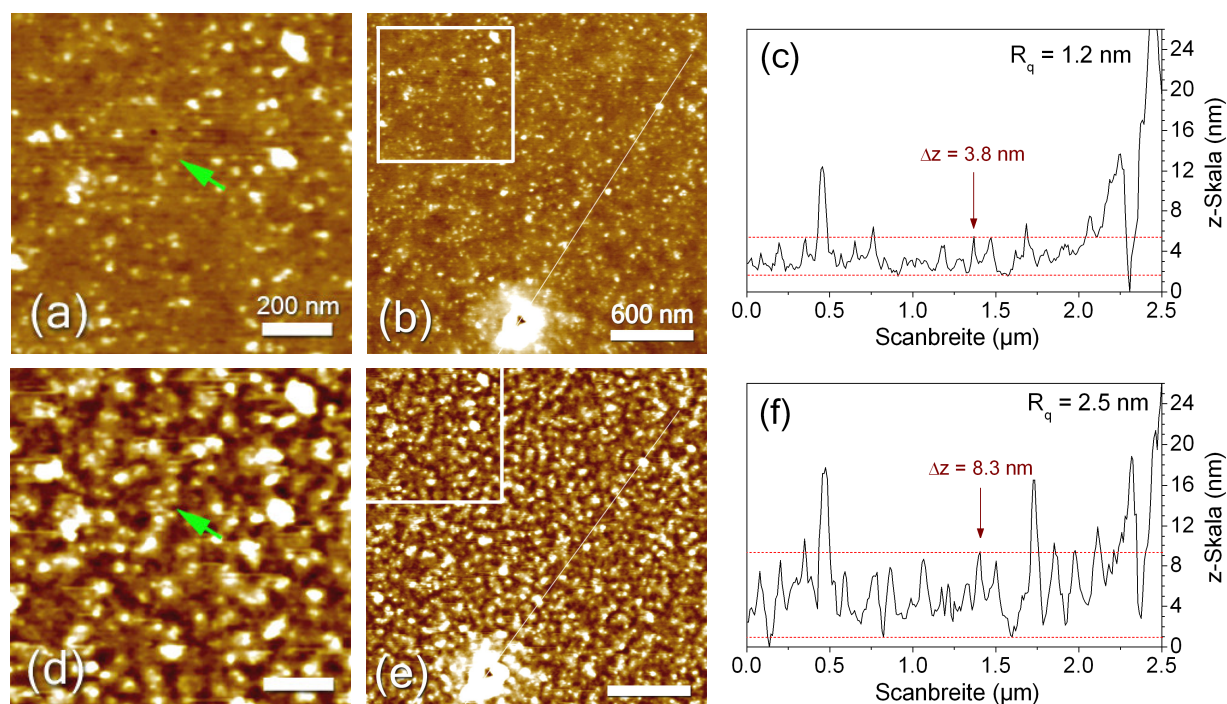


**Abbildung 11.22** Schematische Darstellung möglicher Wechselwirkungen (*in situ*) innerhalb der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten als Erklärung für die auftretende reduzierte Schichtdicke.

Verlauf, wick jedoch nach weiterem Abkühlen von dem Trend ab und erreichte bei  $15\text{ }^\circ\text{C}$  eine verringerte Schichtdicke von  $70.5\text{ nm}$ . Von diesem Punkt aus startete der 2. Temperaturzyklus, wobei diesmal die 2. Heiz- und Kühlkurven ( $\text{H}_2$  und  $\text{K}_2$ ) dem gleichen Verlauf folgten und auch die gleiche Ausgangsschichtdicke von  $70\text{ nm}$  erreichten. Da das reine Polymerbürstensystem vor der CuAAC-Reaktion in zwei Temperaturzyklen immer wieder den Ausgangszustand mit  $d_{\text{H}_2\text{O}} = 75.8\text{ nm}$  erreicht hatte [Abb. A21.2 (a)], muss der beobachtete Effekt durch Wechselwirkung mit den angebondenen Nanopartikeln hervorgerufen worden sein. Es wird weiter davon ausgegangen, dass eine Verbindung zu dem Prozess des Temperatur-induzierten Kollabierens der Polymerbürsten besteht und dieser Prozess anders verläuft, als das Kollabieren der Polymerbürsten aufgrund der Entfernung des Lösungsmittels (z.B. wenn das Substrat aus dem Wasser genommen und getrocknet wird). Ein möglicher Erklärungsansatz für diesen Effekt ist schematisch in Abb. 11.21 (c) dargestellt. Dieser basiert auf der Annahme, dass im kollabierten Zustand eine dynamische Wechselwirkungszone zwischen den Polymerbürsten und den Nanopartikeln aufgebaut wird. Nachdem Kollabieren der Polymerbürsten existiert ein Zeitfenster von  $20\text{ min}$  (Messzeit), indem höhere Temperaturen vorliegen ( $33\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ ), wodurch es zu einer erhöhten Kettendynamik an der NP-Oberfläche und Vergrößerung der effektiven Wechselwirkungszone kommt. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen (Abb. 11.22) können durch Amid-Amid-Brücken entstehen, aber auch durch die neu geformte Triazoleinheit zusätzlich induziert werden. Es ist bekannt, dass der Triazolring ein hohes Dipolmoment besitzt und mit Amidgruppen wechselwirken kann.<sup>357</sup> Dabei fungieren die beiden Stickstoffatome ( $\text{N}_2$  und  $\text{N}_3$ ) als H-Akzeptor und können über die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit Amid-N-H-Gruppierungen unterschiedlich stark wechselwirken, wobei diese Brücken auch über den Einschub von Wassermolekülen erzeugt werden können. So konnte z.B. mittels CD-Spektroskopie und RKSA gezeigt werden, dass nach dem Einbau einer Triazol- $\epsilon^2$ -Aminosäure in

das Amidrückgrat eines Peptids, sich ein Großteil der ursprünglichen,  $\alpha$ -helikalen Sekundärstruktur durch Wechselwirkung des Triazolrings mit Amidgruppen des Peptids erhalten lies.<sup>371</sup> Zusätzlich zu den angenommenen Wechselwirkungen, können Beiträge durch sterische Effekte auftreten, die durch die Fixierung der NP an den Kettenenden entstehen. Diese beschränken die Beweglichkeit benachbarter Polymerbürsten und somit auch deren Streckverhalten (unterhalb der LCST).

In einem weiteren Experiment wurde der Prozess des temperaturinduzierten Kollabierens der Polymerbürsten mittels AFM genauer untersucht. Zu Beginn wurde dafür die Oberflächenmorphologie von einer vergleichbaren Probe, nach der CuAAC-Reaktion und vor dem Temperaturzyklus, an einer definierten Stelle aufgenommen [Abb. 11.23 (a)-(b)] und anschließend unter identischen Messbedingungen ( $0.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) *in situ* auf  $40\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde das Wasser aus der Zelle entfernt und das Substrat mit Stickstoff trocken geblasen. Daraufhin wurde die Oberfläche erneut an der gleichen Stelle gemessen und zeigte eine deutlich, veränderte Oberflächenmorphologie [Abb. 11.23 (d)-(e)], sowie doppelte Oberflächenrauheit ( $R_q=2.5\text{ nm}$ ). Bei Betrachtung der vergrößerten Ausschnitte in Abb. 11.23 (d), kann deutlich eine Verdichtung der Polymerketten um die NP herum beobachtet werden. Weiterhin treten Unterschiede in der z-Ausdehnung auf [Abb. 11.23 (c) und (f)], die so interpretiert werden können, dass durch das Zusammenziehen der Polymerketten, sich entweder

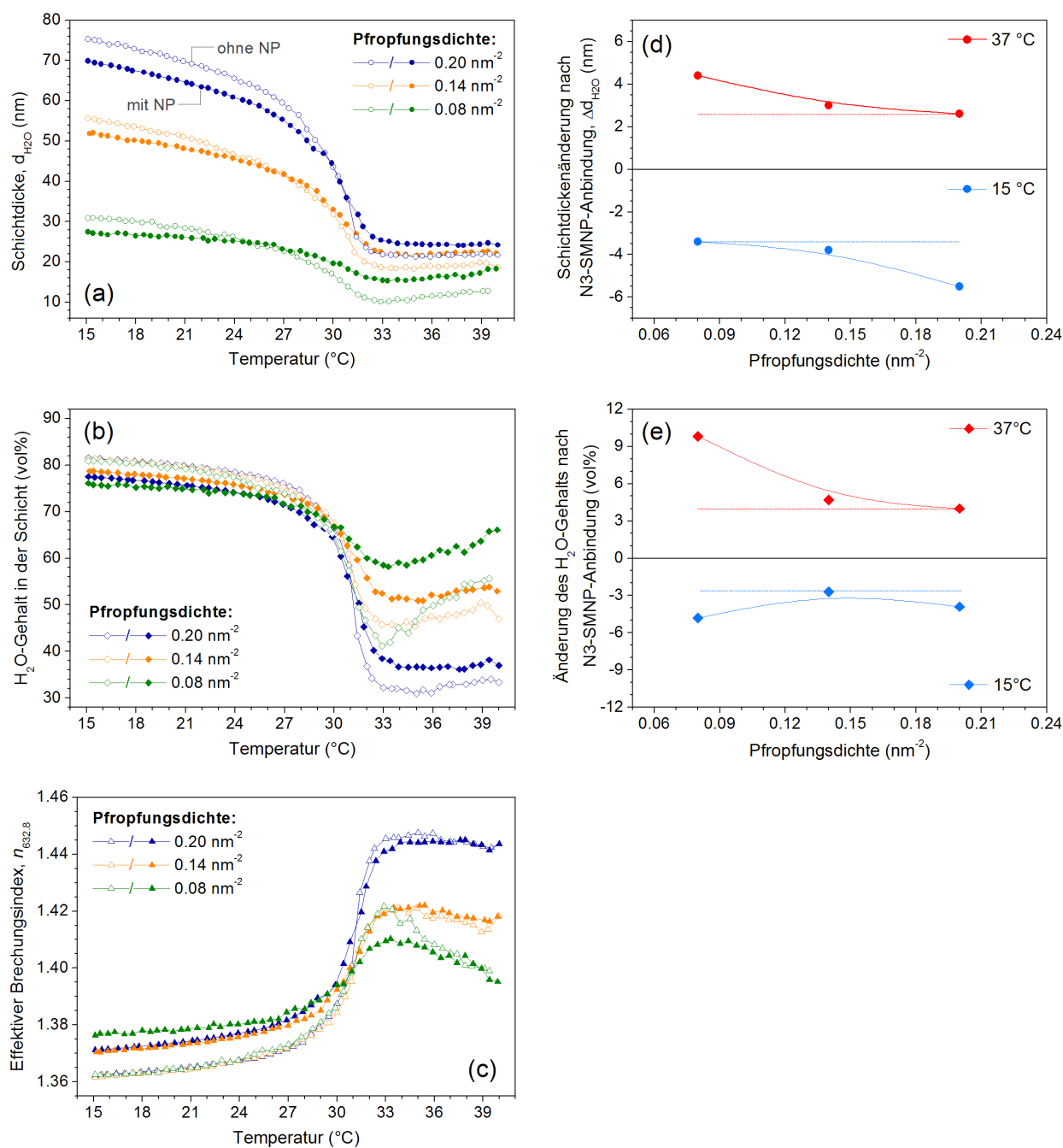


**Abbildung 11.23** (von links nach rechts) Oberflächenmorphologie und Querschnittsprofil einer kollabierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNIPAAm-Bürste ( $N_{\text{Alk}}=3$ ,  $\sigma=0.20\text{ nm}^{-2}$ , 1.3 vol% NP) nach Entfernung des Wassers bei (a-c) Raumtemperatur und (d-f)  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (schrittweises Aufheizen).

mehr Senken (wo vorher nur Polymer war) bilden oder die Nanopartikel „hochgeschoben“ werden. Eine Kombination aus beidem wäre auch denkbar, wobei die Oberfläche *in situ* bei 40°C, aufgrund geringer Quellung, etwas anderes aussehen könnte. Dennoch unterstützen die in diesem Experiment gefundenen Ergebnisse die Annahme, dass sich im kollabierten Zustand eine vergrößerte Wechselwirkungszone zwischen den Polymerbürsten und den Nanopartikeln bildet bzw. vorhanden ist.

Die Analyse des 1. Temperaturzyklus für die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-modifizierte Polymerbürsten mit Pfropfungsdichten von 0.14  $\text{nm}^{-2}$  und 0.08  $\text{nm}^{-2}$  zeigte eine Abnahme dieses Effekts mit abnehmender Packungsdichte (Abb. A21.3). Während die 1. und 2. Heiz- und Kühlkurven für die Probe mit 0.08  $\text{nm}^{-2}$  nahezu identisch verliefen, konnte für 0.14  $\text{nm}^{-2}$  nach dem 1. Aufheizen (H1) eine um 2.6 nm verringerte Schichtdicke gefunden werden. Dies könnte durch die veränderte Ausbildung der Bürstenregime bei niedrigeren Pfropfungsdichten erklärt werden. Eine verringerte Pfropfungsdichte reduziert nicht nur die gequollene Schichtdicke, sondern auch den osmotischen Druck innerhalb der Polymerbürsten. So können die Nanopartikel während der *Click*-Reaktion tiefer in die Bürstenschicht eindringen bzw. eingebaut werden, wodurch die Ausbildung effektiver Wechselwirkungen (Abb. 11.22) gesteigert werden kann oder sogar eine Sättigung erreicht.

Trotz der abnehmenden Unterschiede zwischen 1. Heiz- und Kühlkurve konnte in allen drei Fällen eine allgemeine Reduzierung der Schichtdicke bei 15 °C detektiert werden [Abb. 11.24 (a) und (b)]. Diese fiel für 0.20  $\text{nm}^{-2}$  am größten aus und nahm zu geringeren Pfropfungsdichten ab. Hingegen oberhalb der LCST ( $T > 31$  °C) wurde für alle Systeme eine Zunahme der Schichtdicke beobachtet, wobei es sich in diesem Fall eher um einen rein sterischen Effekt, bedingt durch den Einbau der NP im System, handelt. Dieser Effekt scheint bei geringen Packungsdichten ausgeprägter zu sein, da die Änderung hier am größten war. Während die Unterschiede beim effektiven Brechungsindex [Abb. 11.24 (e)] in diesem Temperaturbereich relativ gering ausfielen, variierte der errechnete Wassergehalt in der Schicht [Abb. 11.24 (c) und (d)] deutlich. In jedem Fall konnte eine Zunahme des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes oberhalb der LCST ermittelt werden und deckt sich mit den erhöhten Schichtdicken. Weiterhin fällt auf, dass die Änderung des Wassergehaltes für die geringste Pfropfungsdichte mit 9.8 vol% doppelt so hoch war. Vorstellbar ist, dass im kollabierten Zustand, bedingt durch den Einbau der NP, mehr Hohlräume entstehen, die mit Wasser gefüllt werden können. Dieser Effekt scheint für geringere Pfropfungsdichten ausgeprägter zu sein bzw. der Einfluss der NP auf das Bürstensystem am größten. Unterhalb der LCST zeigten die Systeme eine Abnahme des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts zwischen 3-5 vol%, wobei die Probe mit 0.14  $\text{nm}^{-2}$  die geringste Änderung zeigte.



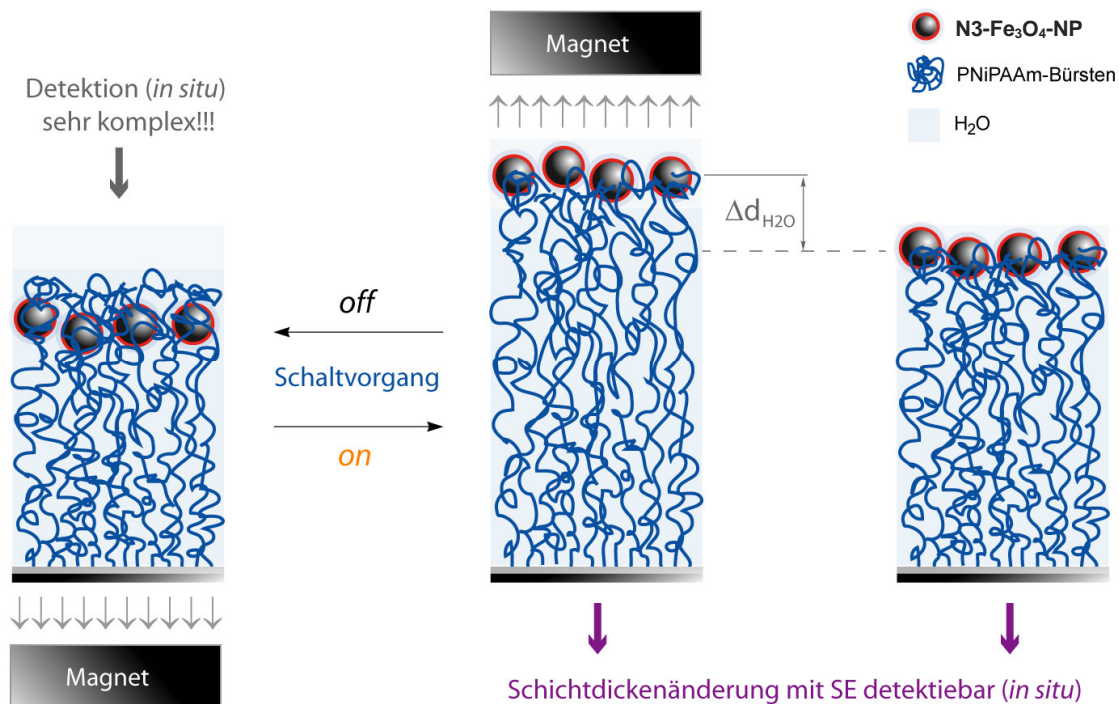
**Abbildung 11.24** Temperaturabhängiges Schaltverhalten der Alkin-funktionalisierten PNIPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) für unterschiedliche Pfropfungsdichten vor (offene Symbole) und nach (volle Symbole) der CuAAC mit N3- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP in Bezug auf (a) die Schichtdicke, (b) den Wassergehalt und (c) effektiven Brechungsindex. Zusätzlich sind die absoluten Änderungen (d) der Schichtdicke und (e) des Wassergehalts in der Schicht bei 15  $^{\circ}\text{C}$  (blau) und 37  $^{\circ}\text{C}$  (rot) in Abhängigkeit der Pfropfungsdichte mit angegeben.



### 11.3.4 Quellverhalten unter Einfluss eines Magnetfeldes

Ein externes Magnetfeld als Schalter oder Manipulator stellt eine sehr elegante Methode dar, mit der die Eigenschaften der hier untersuchten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP modifizierten Polymerbürsten nicht nur beeinflusst, sondern auch gezielt gesteuert werden könnte. Nach der erfolgreichen Herstellung und detaillierten Analyse dieser Systeme, wurde untersucht, ob sich mit Hilfe eines externen Permanentmagneten (NdFeB), eine gerichtete Stellbewegung der kovalent, angebundenen N3- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP (Abb. 11.25) erzielen lässt. Diese Art der Manipulation von superparamagnetischen Nanopartikeln wurde bereits erfolgreich genutzt, um ca. 200 nm dicke Polyelektrolytpolymerbürsten magnetisch so zu beeinflussen, dass eine Zu- und Abnahme der Schichtdicke um 32 % detektiert werden konnte.<sup>18</sup> Weiterhin führte die Beschichtung von Glasfasern mit mehreren  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP beladenen Polyelektrolytschichten dazu, dass ein Magnetfeld-induzierter Transport dieser Fasern auf Wasser möglich ist und die eingebetteten NP ein vielfaches ihres Eigengewichtes bewegen können.<sup>372</sup>

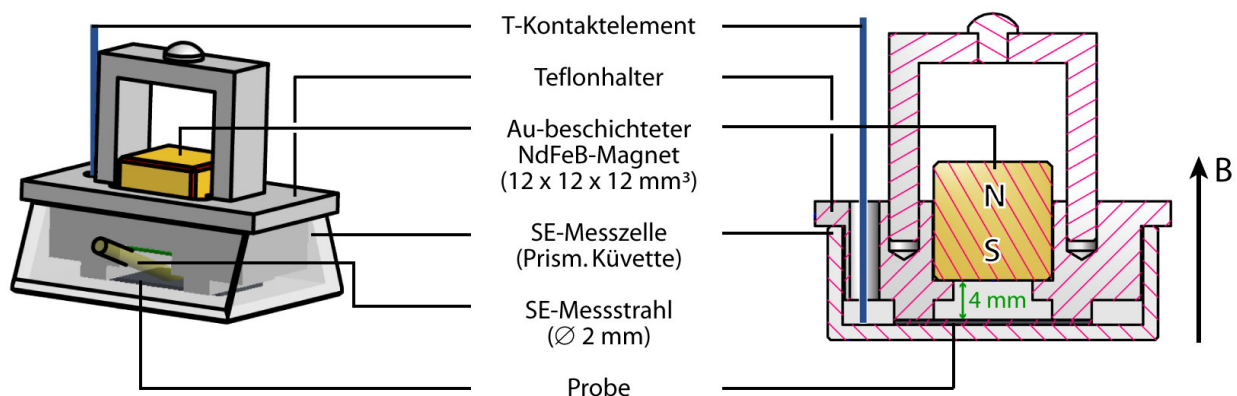
In Abb. 11.25 ist die grundlegende Idee des magnetischen Schaltvorgangs der untersuchten Polymerbürsten (*in situ*) dargestellt. Je nach Position des Magneten, sollen die angebundenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP entweder in der gequollenen Polymerbürste „verschwinden“ oder außerhalb präsent



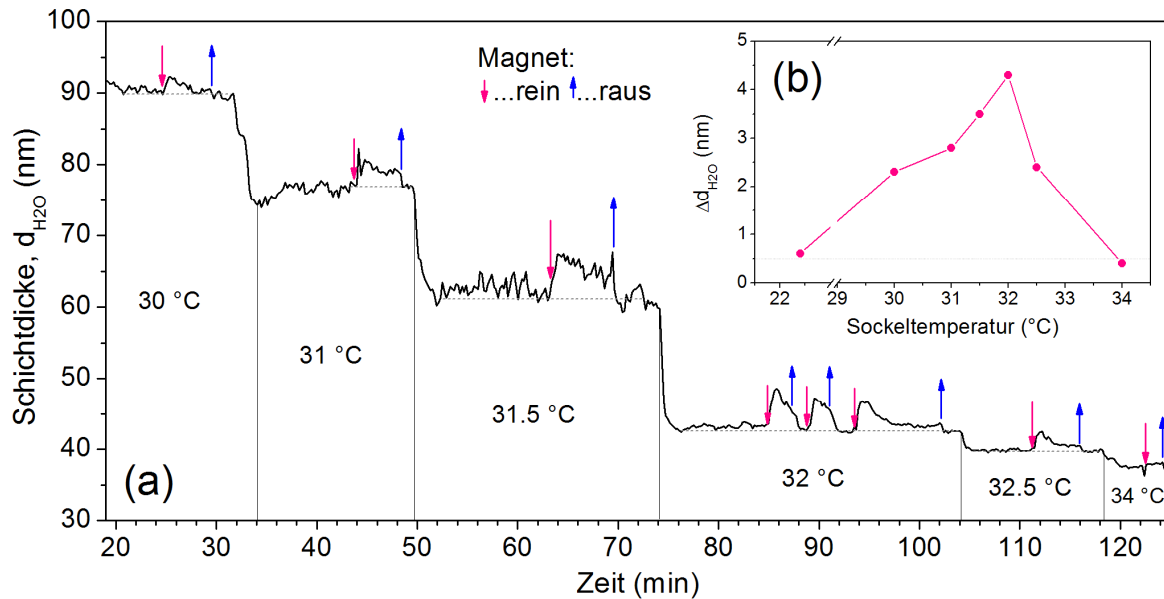
**Abbildung 11.25** Schematische Darstellung des Prinzips eines externen magnetfeldinduzierten Schalteffekts von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNIPAAm-Bürsten zur Steuerung der Oberflächeneigenschaften.

sein, um so unzugänglich bzw. zugänglich für Wechselwirkungsprozesse an der Grenzfläche Bürste-Wasser zu sein. Um diesen Schaltvorgang detektieren zu können, wurden verschiedene Messanordnungen diskutiert, jedoch stellte sich heraus, dass der Messaufbau für den *off*-Schaltvorgang wesentlich komplexer ist, als angenommen und in dem restlichen verfügbaren Zeitrahmen der Arbeit nicht realisiert werden konnte. Eine alternative Option zur Messung des Stelleffektes zeigt der rechte Teil in Abb. 11.25. Hierbei wird der Magnet in einem bestimmten Abstand über der Probenoberfläche positioniert und soll auf diese Weise eine Bewegung der NP ermöglichen. Diese induziert *in situ* eine Änderung der Schichtdicke, die wiederum mittels SE detektiert werden kann. Neben der Überprüfung des Stelleffekts könnten so zusätzlich Informationen über das Steckverhalten der Polymerketten erhalten werden.

Zur Realisierung des Messaufbaus wurde ein spezieller Probenhalter aus Teflon angefertigt (Abb. 11.26), indem ein Gold-beschichteter NdFeB-Magnet (N48,  $12 \times 12 \times 12 \text{ mm}^3$ ) so platziert werden konnte, dass der Abstand über der Probenoberfläche minimal ( $\geq 4 \text{ mm}$ ) war und der Lichtstrahl des Ellipsometers ( $\varnothing 2 \text{ mm}$ ) nicht gestört wurde. Zur gleichmäßigen Fixierung des Substrates und Stabilisierung des Setups diente ein Teflonbügel über dem Magneten, während über eine separate Bohrung die Zell-/Wassertemperatur mit einem Thermoelement ermittelt wurde. Die zugegebene Menge des Wassers wurde so eingestellt, dass das, durch den Lichtstrahl erzeugte, Messvolumen komplett ausgefüllt war. Als Substrat wurde das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-modifizierte Polymerbürstensystem P10E mit einer Schichtdicke von  $19.9 \text{ nm}$  ( $\sigma = 0.27 \text{ nm}^{-2}$ ) und einem NP-Anteil von  $2.8 \text{ vol\%}$  verwendet. Die optischen Konstanten  $n$  und  $k$ , sowie eine Aufnahme der Oberflächenmorphologie können in Anhang A22 eingesehen werden.



**Abbildung 11.26** Schematischer Aufbau der verwendeten Messzelle inkl. Probehalter und Magnet für die Analyse der temperatur- oder magnetfeldinduzierten Schalteigenschaften von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mittels spektroskopischer Ellipsometrie (SE).



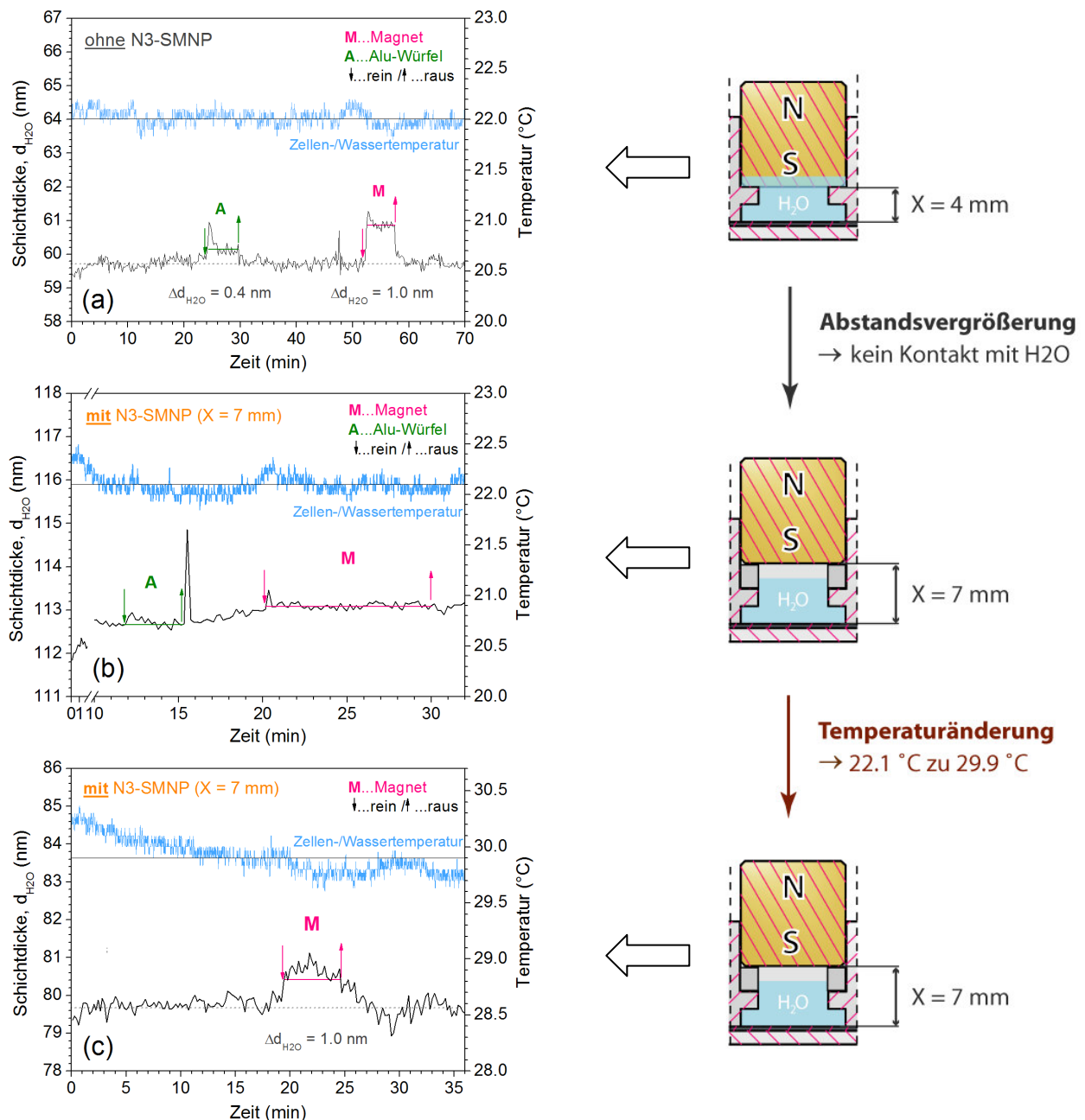
**Abbildung 11.27** Einfluss des Magnetfeldes eines Permanentmagneten (N48, 12x12x12 mm<sup>3</sup>) auf (a) die Schichtdicke (*in situ*) einer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $N_{\text{Alk}}=3$ ,  $\sigma=0.27 \text{ nm}^{-2}$ , 2.8 vol% NP) bei unterschiedlichen Temperaturen, sowie (b) absolute Schichtdickenänderung. Der Abstand des Magneten zur Oberfläche beträgt 4 mm.

In einem ersten Probedurchlauf wurde das Bürstensystem für ca. 50 min bei 22.4 °C äquilibriert und anschließend der Magnet vorsichtig 4 mm über der Oberfläche platziert. Daraufhin wurde eine Schichtdickenänderung von +0.6 nm ermittelt, wobei auch Schwankungen von  $\pm 0.4 \text{ nm}$ , nach Einstellung des Gleichgewichts und ohne Magnet, gefunden wurden. Der Messfehler der Schichtdicke betrug  $\pm 0.2 \text{ nm}$ . Dies führte zu der Annahme, dass bei 22.4 °C, bzw. Temperaturen weit unterhalb der LCST, die Streckung der Polymerketten bereits soweit fortgeschritten ist, dass die Zugkraft der NP an den Kettenenden zu gering ist, um einen signifikanten Effekt zu erzielen. Daraufhin wurde die Sockeltemperatur auf 30 °C und dann schrittweise auf 34 °C erhöht, um einen möglichen Kontrast zwischen Magnet rein/raus zu erhöhen und zusätzlich mehr Kettenbeweglichkeit im System zu erhalten. Die gemessene Sockeltemperatur lag 1-2 °C über der Zellen-/Wassertemperatur. In Abb. 11.27 sind die ermittelten Schichtdicken bzw. deren Änderungen für diesen Temperaturbereich dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 32 °C fand eine sukzessive, fast lineare, Zunahme der Schichtdickenänderung statt und erreichte einen Maximalwert von +4.3 nm. Nach weiterem Aufheizen sank dieser Wert wieder und zeigte bei 34 °C nur noch eine Änderung von +0.4 nm, die mit dem Ausgangswert bei 22.4 °C vergleichbar war.

Diese Ergebnisse schienen anfänglich sehr viel versprechend und sollten durch ein Kontrollexperiment mit einem Polymerbürstensystem ohne  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP bestätigt oder widerlegt werden. Zu diesem Zweck wurde ein nicht-funktionalisiertes Polymerbürstensystem (P14) mit



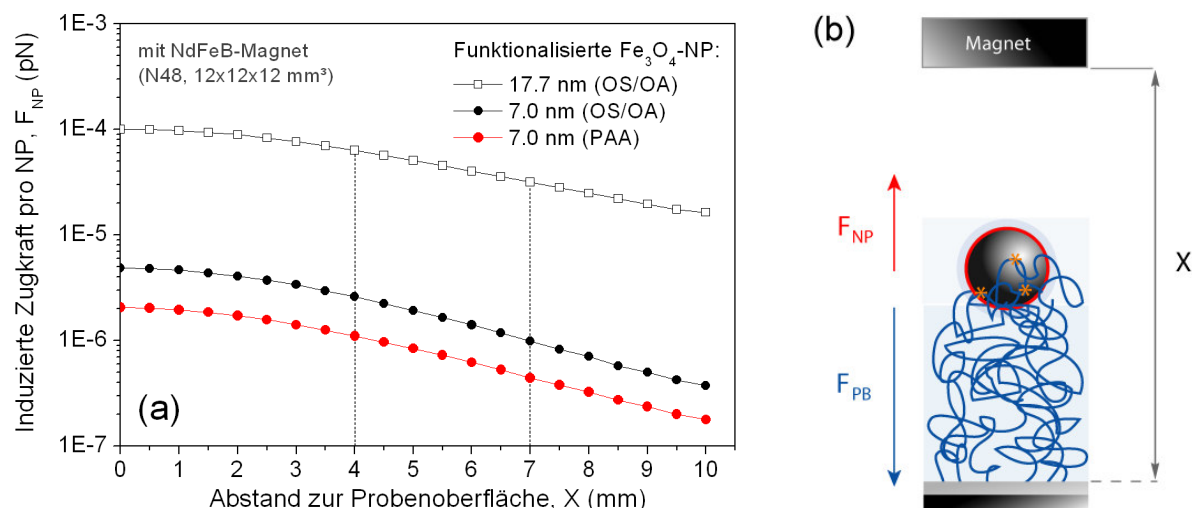
einer Schichtdicke von 13.0 nm ( $\sigma=0.18 \text{ nm}^{-2}$ ) verwendet und bei 22 °C mit und ohne Magnet analysiert [Abb. 11.28 (a)]. In diesem Zuge sollte auch überprüft werden, ob ggf. Wärmeaustauschprozesse des Magnetmaterials (Au und NdFeB) mit Wasser stattfinden und womöglich die Messung beeinflussen. Als Vergleichsmaterial wurde ein Aluminiumwürfel mit einer Kantenlänge von 12 mm angefertigt und im selben Experiment [Abb. 11.28 (a)] getestet.



**Abbildung 11.28** Einfluss des Magnetfeldes eines Permanentmagneten (N48, 12x12x12 mm<sup>3</sup>) auf die zeitliche Änderung der Schichtdicke (*in situ*) einer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $N_{\text{Alk}}=3$ ,  $\sigma=0.27 \text{ nm}^{-2}$ , 2.8 vol% NP) inkl. schematischer Messanordnung: (a) Kontrollexperiment mit einer nicht-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $\sigma=0.18 \text{ nm}^{-2}$ ) und Klärung möglicher Wärmeaustauschprozesse; (b,c) Effekt bei einer Zelltemperatur von (b) 22.1 °C und (c) 29.9 °C (kein Kontakt von Magnet mit Wasser).

Es zeigte sich, dass sowohl der Aluminiumwürfel, als auch der Gold-beschichtete NdFeB-Magnet mit einer Schichtdickenänderung von +0.4 nm und +1.0 nm einen Einfluss auf das Messergebnis ausübten und dieser Effekt offenbar durch einen Wärmeaustausch mit dem Wasser in der Zelle [Abb. 11.28 (a), Schema] entstand. Beim Vergleich der Materialeigenschaften zeigt sich, dass Gold eine höhere Wärmeleitfähigkeit ( $320 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ ) als Aluminium ( $235 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ ) besitzt, womit die etwas höhere Schichtdickenänderung erklärt werden könnte. Um diesen Wärmeaustausch zu unterbinden, wurde der Abstand zur Probenoberfläche von 4 auf 7 mm erhöht [Abb. 11.28 (b), Schema]. Anschließend wurde das Polymerbürstensystem P10E mit Nanopartikeln erneut bei ca.  $22^\circ\text{C}$  gemessen [Abb. 11.28 (b)] und zeigte weder für die Applizierung des Alu-Würfels, noch für die des Magneten eine Veränderung in der Schichtdicke. So kann davon ausgegangen werden, dass die beim 1. Testlauf ermittelte Änderung von +0.6 nm auf diesen Wärmeaustauscheffekt zurück zuführen war. Daraufhin wurde die Zellen-/Wassertemperatur auf ca.  $30^\circ\text{C}$  eingestellt und der Einfluss des Magneten bei einem Abstand von 7 mm untersucht [Abb. 11.28 (c)]. Hierbei wurde eine Änderung der Schichtdicke um +1.0 nm detektiert. Gleichzeitig wurde aber auch eine Änderung der Zellen-/Wassertemperatur um  $-0.1^\circ\text{C}$  gemessen, obwohl kein Kontakt zwischen Magnet und Wasser bestand. Nachdem der Magnet entfernt wurde, erreichte das System nach ca. 5 min wieder die ursprüngliche Schichtdicke, wobei erneut eine Temperaturänderung von  $-0.1^\circ\text{C}$  auftrat. Beim Vergleich dieser Werte mit denen einer typischen LCST-Messung [Abb. 9.6 (a)] fiel auf, dass eine Temperaturabnahme von  $0.1^\circ\text{C}$  im Bereich um  $30^\circ\text{C}$ , bei hohen Pfropfungsdichten, ebenfalls mit einer Schichtdickenänderung von + 1.0 nm verknüpft ist. Untersuchungen bei geringeren Pfropfungsdichten bzw. mit größeren  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln ( $d=17.7 \text{ nm}$ ) zeigten keine signifikante Änderung der Schichtdicke. Es kann somit nicht genau geklärt werden, ob die detektierte Temperaturabnahme (z.B. durch Wärmeaustauschprozesse des Magneten mit der Umgebung) der Grund für die veränderte Schichtdicke ist oder tatsächlich eine Magnetfeld-induzierte Stellbewegung der NP stattfand.

Für eine weitere Abschätzung dieser Möglichkeit wurde, mit Hilfe der in Abschnitt 3.1 angegebenen Formeln, die magnetische Zugkraft pro NP ( $F_{\text{NP}}$ ) in Abhängigkeit des Magnetabstandes zur Oberfläche ausgerechnet und ist in Abb. 11.29 (a) für die verwendeten NP dargestellt. Mit den  $17.7 \text{ nm}$  großen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP lässt sich eine ca. 60-mal größere Zugkraft erzeugen, als mit den  $7.0 \text{ nm}$  großen NP. Jedoch befinden sich diese Werte mit ca.  $10^{-4} \text{ pN}$  in einem Bereich, in dem die auf die einzelnen NP ausgeübten, magnetischen Zugkräfte höchstwahrscheinlich viel zu gering sind, um mögliche Rückstellkräfte durch die Polymerketten ( $F_{\text{PB}}$ ) [Abb. 11.29 (b)] zu kompensieren und eine Streckung der Ketten zu induzieren. Wie hoch diese Kräfte sind, ist zwar nicht bekannt, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass sie



**Abbildung 11.29** (a) Durch einen NdFeB-Permanentmagneten ( $\text{N48}$ ,  $12 \times 12 \times 12 \text{ mm}^3$ ) induzierte magnetische Zugkraft (Abschnitt 3.1) auf einen einzelnen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel (in einer Polymerbürste) in Abhängigkeit des Abstandes zur Probenoberfläche, für unterschiedliche Kerndurchmesser bzw. Funktionalisierungen, sowie (b) schematische Darstellung einer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten Polymerbürste mit beteiligten Kräften.

ähnlich den meisten biologisch relevanten Kräften, im 1 pN-Bereich liegen oder eventuell sogar in den unteren Bereich von 1 nN fallen.<sup>373,374</sup> Bei der Analyse der Rotationsisomerie von Cystamin z.B. verwendeten Watarai et al. ca.  $1 \mu\text{m}$  große magnetische Partikel und zeigten, dass bei einer magnetischen Zugkraft  $>94 \text{ pN}$  das *trans/gauche*-Gleichgewicht beeinflusst werden kann.<sup>241</sup> Weiterhin zeigten AFM-Untersuchungen von Gaub et al., dass bereits ab einer Zugkraft  $>100 \text{ pN}$  ein einzelnes Polysaccharidmolekül, mit den Enden jeweils angebunden an Oberfläche und AFM-Spitze, *in situ* gestreckt werden kann und ab einer Kraft von ca. 2 nN die Si-C-Bindung zum Glassubstrat gebrochen wird.<sup>375</sup>

Mit einem geringeren Abstand des Magneten zur Probenoberfläche, ließen sich die magnetischen Zugkräfte auf die Nanopartikel zwar erhöhen, jedoch würde eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers bzw. des magnetischen Moments (z.B. FePt- oder Fe-NP anstatt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP) der Nanopartikel einen viel höheren Effekt erzielen. Unter den experimentellen Bedingungen hätte der Durchmesser eines  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikels mind. 550 nm sein müssen, damit eine Zugkraft von mind. 1 pN pro Polymerkette erzeugt worden wäre. Da nicht genau gesagt werden kann, wie viele Anbindungspunkte pro NP effektiv vorlagen, kann dieser Wert auch höher ausfallen. Auch eine Verstärkung des Magnetfelds (bzw. Magnetfeldgradienten) würde sich positiv auf die Zugkraft auswirken, wobei NdFeB-Magnete momentan die stärksten Permanentmagnete sind, die existieren und größere Felder nur mit anspruchsvollerer Spulentechnik realisiert werden können. Alternativ wäre die Anwendung von Magnetpulsen denkbar, die im Millisekundenbereich Flussdichten bis 2 Tesla erzeugen können und so einen *on/off*-Schalteffekt der NP-modifizierten Polymerbürsten realisieren könnte.

## 11.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Erweiterung der Eigenschaften von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten wurden diese mit superparamagnetischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln modifiziert und die physiko-chemischen Eigenschaften der erhaltenen Hybridsysteme im Detail mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden analysiert, sowie der Einfluss eines externen Magnetfeldes untersucht.

Dafür wurden nahezu monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP mit Durchmessern zwischen 7.0 nm und 17.7 nm synthetisiert. Die hydrophob-stabilisierten NP wurden durch eine Ligandenaustauschreaktion mit PAA (IEP=3.8) in wässrige Systeme überführt und konnten nach anschließender Funktionalisierung der NP-Oberfläche mit Azidgruppen als Reaktionspartner für die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) verwendet werden. Sowohl die organischen als auch die wässrigen NP-Dispersionen zeigten dabei stabile Dispersionen ohne Bildung von NP-Aggregaten. Bei Raumtemperatur zeigten die 7.0 nm großen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP superparamagnetisches Verhalten, während sich die Proben mit einem Durchmesser von 17.7 nm eher ferrimagnetisch verhielten.

Um die optischen Eigenschaften, die Zusammensetzung und das temperaturabhängige Schaltverhalten der NP-funktionalisierten Polymerbürstensysteme mittels spektroskopischer Ellipsometrie (SE) analysieren zu können, wurde zuerst ein angepasstes optisches Modell entwickelt. Dafür wurden dünne  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-PNiPAAm-Kompositfilme mit bekannten NP-Konzentrationen hergestellt und über einen EMT-Ansatz nach Maxwell-Garnett mittels SE analysiert. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden zusätzlich AFM-, REM- und XPS-Messungen der Systeme durchgeführt und bestätigten die Richtigkeit des angewandten SE-Modells. Darüber hinaus zeigten die NP-Polymer-Kompositfilme spezielle Oberflächenmorphologien, die in Verbindung mit der Anzahl der hydrophob stabilisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP in den Systemen standen. So bildeten sich oberhalb eines Grenzwertes von 1.5 vol% NP-Inseln auf der Oberfläche, während unterhalb dieses die NP in dem Kompositfilm homogen verteilt vorlagen.

Für die Anbindung von Azid-funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP an die Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) wurde erneut die CuAAC, unter analogen Reaktionsbedingungen, wie bei der Anbindung von Azid-modifiziertem Rhodamin B, eingesetzt und die Reaktionszeit so gewählt, dass eine maximale Beladung an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP vorlag. Nach der Anbindung wurde eine homogene Verteilung der Nanopartikel auf der Oberfläche beobachtet, wobei ca. 1/3 der NP ausschließlich adsorbiert vorlag und durch Spülen oder Ultraschallbehandlung, nicht entfernt werden konnte. Adsorptionsexperimente mit PAA-funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP zeigten, dass keine Wechselwirkung zwischen der PAA-Schicht und den PNiPAAm-Bürsten stattfand und die Adsorption der N3- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP auf die Anwesenheit des Azidlinkers zurückzuführen ist.

Zusätzlich wurde die Anbindung der N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP für drei unterschiedliche Pfropfungsdichten der Alkin-funktionalisierten Polymerbürste untersucht und zeigte in allen drei Fällen eine homogene Verteilung der NP. Mittels Software-gestützter Partikelanalyse wurden Beladungen von 215, 225 und 206 NP/μm<sup>2</sup> für die Pfropfungsdichten 0.20, 0.14 und 0.08 nm<sup>-2</sup> gefunden. Die ermittelten Beladungen bezogen sich nicht nur auf einzelne NP mit mittleren Durchmessern von ca. 7 nm, sondern auch auf größere NP-Aggregate zwischen 20-30 nm. Während die Anzahl der NP-Aggregate relativ konstant blieb, fand mit Reduktion der Pfropfungsdichte eine Abnahme einzelner NP statt. Weiterhin zeigte sich, dass mit abnehmender Pfropfungsdichte der Anteil an aus dem Polymerfilm rausragenden NP zunimmt und für die Zunahme der Oberflächenrauheit verantwortlich ist. Erwartungsgemäß wiesen alle drei Systeme nach der Anbindung der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP eine Zunahme des effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  und Extinktionskoeffizienten  $k_{\text{eff}}$  auf. Mit Hilfe einer *grade*-Funktion konnten die optischen Eigenschaften der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-modifizierten PNiPAAm-Bürsten präziser beschrieben werden und deckten sich mit Ergebnissen der AFM-Analyse.

Das temperaturabhängige Schaltverhalten der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten zeigte im 1. Heiz-/Kühlzyklus eine Reduzierung der Schichtdicke von 76.5 auf 70.5 nm, wobei im 2. Messzyklus die Heiz- und Kühlkurven identisch verliefen und die gleiche Ausgangsschichtdicke von 70 nm erreicht wurde. Dieser Effekt nahm mit der Reduzierung der Packungsdichte ab und wird durch das Auftreten einer dynamischen Wechselwirkungszone zwischen den Polymerbürsten und den Nanopartikeln erklärt. Dieser Effekt steht in Verbindung mit dem Prozess des temperaturinduzierten Kollabierens der Polymerbürsten der anders, als das Kollabieren der Polymerbürsten aufgrund der Entfernung des Lösungsmittels, verläuft. Es zeigte sich, dass diese und weitere Parameter des Systems abhängig von der Pfropfungsdichte der Polymerbürsten sind, wobei die Änderungen bzgl. Schichtdicke am deutlichsten waren.

Abschließend wurde die Möglichkeit eines magnetischen Schaltvorangs der untersuchen Polymerbürsten *in situ* mittels SE untersucht und dafür ein spezieller Messaufbau verwendet. Dieser wurde so konstruiert, dass ein Magnet in einem minimalen Abstand über der Probenoberfläche positioniert werden konnte, um eine mögliche Stellbewegung der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP bzw. der NP-funktionalisierten Polymerbürsten zu induzieren, sowie zusätzliche Informationen über das Steckverhalten der Polymerketten zu erhalten. Die Ergebnisse eines ersten Testlaufs zeigten in Abhängigkeit der Temperatur für einen Magnetabstand von 4 mm Schichtdickenänderungen von 0.5-4.5 nm, jedoch befand sich der Magnet dabei in Kontakt mit dem Wasser, wodurch ein Wärmeaustausch stattfand, der die Schichtdicke beeinflusste. Bestätigt wurde diese Vermutung durch ein Kontrollexperiment mit einem Aluminiumwürfel mit gleichen, geometrischen Abmessungen. Durch eine Reduzierung des Magnetabstandes auf 7 mm konnte

der Wärmeaustausch unterbunden werden und ergab nach Applizierung des Magneten eine Änderung der Schichtdicke um +1.0 nm, aber gleichzeitig auch eine Änderung der Zellen-/Wassertemperatur um -0.1 °C, obwohl kein Kontakt zwischen Magnet und Wasser bestand. Im Endeffekt konnte nicht genau geklärt werden, ob die detektierte Temperaturabnahme Grund für die veränderte Schichtdicke ist oder tatsächlich eine magnetfeldinduzierte Stellbewegung der NP stattfand. Eine Abschätzung der auf die einzelnen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP ausgeübten magnetischen Zugkräfte zeigte, dass diese höchstwahrscheinlich viel zu gering sind, um mögliche Rückstellkräfte durch die Polymerketten zu kompensieren und eine Streckung der Ketten zu induzieren. Letztlich konnte mit dem hier durchgeführten Messaufbau kein signifikanter Effekt durch eine magnetische Stellbewegung der Nanopartikel nachgewiesen werden.

## Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick

Die Steuerung von Grenzflächenprozessen, speziell an Festkörperoberflächen, ist von enormer Bedeutung, sowohl für die Entwicklung von neuartigen Sensorsystemen bzw. intelligenten Oberflächen, als auch für das allgemeine Verständnis solcher Prozesse an sich. Durch Funktionalisierung der Oberfläche mit schaltbaren (*responsive*) Polymerbürsten, sind solche intelligenten Systeme zugänglich und bieten großes Potential für eine Vielzahl technischer, wie auch biologischer und medizinischer Anwendungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige, temperatursensitive Polymerbürsten mit *Click*-Funktionalität hergestellt, die nicht nur im Detail untersucht bzw. charakterisiert wurden, sondern deren Eigenschaften zusätzlich durch die polymeranaloge Umsetzung mit einem modifizierten Farbstoff, Polymer oder mit superparamagnetischen Nanopartikeln erweitert werden konnten.

Die Charakterisierung der Systeme erfolgte hauptsächlich mit spektroskopischer Ellipsometrie (SE) und Rasterkraftmikroskopie (AFM), wobei aber auch UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie, sowie Elektronenmikroskopie u.a. Methoden eingesetzt wurden. Zur Präparation dieser Systeme wurde ausschließlich die *grafting to*-Methode verwendet, die in Bezug auf eine technische Anwendbarkeit große Vorteile bietet. Da die Beschichtung der Festkörperoberflächen über den Prozess der Rotationsbeschichtung erfolgt, existiert keine Limitierung der Fläche bzw. sind nur relativ geringe Materialmengen, sowie Volumina nötig. Die darauffolgende Anbindung der Polymerketten an die Oberfläche, erfolgte in Vakuumöfen mit Platten oder Mantelkonstruktion und stellt einen weiteren technischen Vorteil dar. Die *grafting to*-Methode stellt aber auch besondere Anforderungen an die Polymere, die aufgepfropft werden sollen, sowie an die Polymersynthese selbst.

## Mono- und bifunktionalisiertes PNiPAAm

Zu diesem Zweck wurde mittels ATRP mono- und bifunktionalisiertes PNiPAAm mit unterschiedlichen Endgruppen und Molekulargewichten synthetisiert, wobei die hergestellten Makromoleküle Polydispersitäten zwischen 1.2-1.3 aufwiesen. Das bifunktionalisierte PNiPAAm wurde so konzipiert, dass ein Kettenende selektiv und ausschließlich mit einer PGMA-modifizierten Oberfläche reagieren kann, während das verbleibende Ende frei zugänglich für polymeranaloge Umsetzungen via Azid-Alkin-Cycloadditionen ist. Im Detail konnte **bifunktionalisiertes PNiPAAm mit 1-3 Alkingruppen pro Polymerkette ( $N_{\text{Alk}}$ )** hergestellt werden. Das *grafting to*-Verhalten der Polymere zeigte, dass die Anbindung an PGMA nicht nur über Carboxy-funktionalisierte, sondern auch über Azid- und tert-Butyl-Ester-funktionalisierte Makromoleküle möglich ist und zu einer kovalenten Anbindung an die PGMA-modifizierte Oberfläche führt. Für das bifunktionalisierte PNiPAAm erwies sich die **Kombination aus tert-Butyl-geschütztem Ester und TMS-geschützter Alkingruppe** als **optimal**. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die sterisch anspruchsvolle TMS-Schutzgruppe nicht nur das *grafting to*-Verhalten der Polymere signifikant beeinflusst, sondern auch während des Prozesses ca. 60 % der TMS-geschützten Alkingruppen abgebaut werden und in der endgültigen Polymerbürste als „freie“ und vor allem aktive Alkingruppen vorliegen.

Das temperaturabhängige Schaltverhalten der nicht-funktionalisierten und Alkin-funktionalisierten Polymerbürsten zeigte in allen Fällen PNiPAAm-typisches Verhalten mit dem Auftreten einer unteren kritischen Temperatur (LCST) von ca. 31 °C. Das Steckverhalten der PNiPAAm-Bürsten konnte durch Änderung des Molekulargewichts, sowie der Pfropfungsdichte beeinflusst werden und führte bei niedrigen Packungsdichten zu einem stark reduzierten Schalteffekt.

## PNiPAAm-Bürsten funktionalisiert mit Rhodamin B

Die **physiko-chemischen Eigenschaften von temperatursensitiven und mit Farbstoff-endfunktionalisierten Polymerbürsten** wurde in dieser Arbeit **erstmalig mittels spektroskopischer Ellipsometrie (SE) analysiert**. Hierbei wurde die Aktivität und gleichzeitig freie Verfügbarkeit der Alkingruppen an den Kettenenden der funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mit Hilfe von Azid-modifiziertem Rhodamin B (N3-RhB) untersucht und die erhaltenen SE-Ergebnisse durch UV/VIS- und Fluoreszenzmessungen unterstützt bzw. bestätigt. Die Anbindung von N3-RhB erfolgte mit Hilfe der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC), wobei das verwendete Reaktionsprotokoll auch für Biokonjugationen anwendbar ist.



Die Analyse der optischen Konstanten der N3-RhB-modifizierten Polymerbürsten zeigte im trockenen Zustand und *in situ* die typische Form der Absorptionsbande von N3-RhB mit einem Maximum bei 564-565 nm, während der reine Farbstoff in Lösung ein Absorptionsmaximum bei 560 nm hatte. Diese Rotverschiebung konnte ebenfalls in den Fluoreszenzspektren beobachtet werden, in denen sich das Emissionsmaximum von 580.8 nm zu 586 nm verschob. Der Ursprung dieses Effektes wurde auf Wechselwirkungen des Farbstoffs mit der veränderten Umgebung (Wasser vs. Polymer) zurückgeführt, die unter anderem durch N-H- $\pi$ -Wasserstoffbrücken, zwischen den Amidgruppen der Polymerbürste und dem aromatischen System des Rhodaminfarbstoffs, hervorgerufen werden können. Interessant war die Tatsache, dass das *in situ* SE-Signal um das **2-7fache verstärkt** war und das **mit Farbstoff funktionalisierte Polymerbürstensystem** somit prinzipiell **als wässriges Sensorsystem** für die Untersuchung von **Wechselwirkungsprozessen an der Wasser-Polymerbürsten-Grenzschicht** genutzt werden kann.

Durch eine entsprechende Kalibrierbeziehung des Farbstoffs konnte die Anzahl an potentiell verfügbaren Alkingruppen auf der Oberfläche in Form des  $N_{N3-RhB}/N_{Polymer}$ -Verhältnisses mittels SE bestimmt werden. Die zeitabhängige Analyse der CuAAC-Reaktion ergab, dass bereits nach 30 Minuten ~50 % des Maximalumsatzes erreicht wurde, die Reaktion nach ca. 5 Stunden in ein Plateau übergang und selbst nach 17 Stunden keine Änderung mehr eintrat. Es zeigte sich, dass für **Alkin-funktionalisierte Polymerbürsten mit  $N_{Alk}=3$**  genügend aktive Alkingruppen auf der Oberfläche vorlagen, damit **jede Polymerkette via CuAAC funktionalisiert** werden konnte.

Die Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens der N3-RhB-modifizierten PNiPAAm-Bbürsten offenbarte, dass nicht nur die **Eigenschaften des Farbstoffs durch das Polymer beeinflussbar** sind, sondern **auch das Quellverhalten der Polymerbürsten durch den Farbstoff**. Während sich die LCST nach der CuAAC nicht änderte, fand eine Reduktion der *in situ* Schichtdicke von 78.6 nm auf 70.7 nm (-10 %) bzw. des Quellungsgrads von 5.4 auf 4.8 statt, bedingt durch die Ausbildung von N-H- $\pi$ -Wasserstoffbrücken der Polymerbürste mit den angebundenen N3-RhB-Molekülen, sowie zusätzlicher, sterischer Effekte. Diese führen zu einer Fixierung der N3-RhB-Moleküle und Beeinträchtigung der Mobilität beteiligter Kettensegmente, wobei angenommen wird, dass dieser Bereich sich in der Nähe des freien Endes der gestreckten Polymerbürste befindet und der restliche Teil des Bürstensystems nicht beeinflusst wird.

## Kettenverlängerung von PNiPAAm-Bürsten

Mit Hilfe der thermisch induzierten Azid-Alkin-Cycloaddition (TAAC) konnten **erstmalig definierte Kettenverlängerungen an Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten** mit Azid-endfunktionalisierten PNiPAAm (N3-PNiPAAm) durchgeführt und gleichzeitig der **Nachteil der limitierten Pfropfungsdichte der *grafting-to*-Methode überwunden** werden.

Für Polymerbürsten mit  $N_{\text{Alk}}=3$  und  $N_{\text{Alk}}=1$  wurde auf diese Weise eine maximale Kettenverlängerung von 71 % bzw. 37 % erreicht, was einer Schichtdickenänderung von +9.6 nm und +5.2 nm entsprach. Darüber hinaus zeigten aber auch nicht-funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten (ohne Alkingruppen) eine Änderung von +0.8 nm (6 %), die durch einen konkurrierenden *grafting-to*-Prozess des N3-PNiPAAm mit PGMA begründet werden konnte.

Im Fall der **Polymerbürstensysteme mit 3 Alkingruppen pro Kette**, erreichte das angebundene N3-PNiPAAm exakt die gleiche Pfropfungsdichte, wie die ursprüngliche Polymerbürste, wodurch letztlich **jede Polymerkette 1:1 verlängert** werden konnte, während es mit  $N_{\text{Alk}}=1$  nur jede zweite war. Eine Vergleichsrechnung, basierend auf der ursprünglichen Pfropfungsdichte und neuen Schichtdicke, ergab ein theoretisches Molekulargewicht der Polymerbürste von 84 600 g/mol, das mit der Summe der Molmassen der beteiligten Polymere (83 300 g/mol) vergleichbar war und die 1:1-Kettenverlängerung bestätigte.

Zusätzlich konnte die **Kettenverlängerung durch Variation der Polymerbürstenanzahl auf der Oberfläche**, in Form einer binären Polymerbürste, gesteuert werden und zeigte mit steigendem Gehalt an Alkin-funktionalisiertem PNiPAAm P10 ( $\phi_{\text{P10}}$ ) eine nahezu lineare Zunahme der Schichtdicke. Für  $\phi_{\text{P10}}=1$  wurde erneut eine Änderung von +71 % und zeigte die **sehr gute Reproduzierbarkeit** der Reaktion bzw. **des Systems**. Mit abnehmendem Gehalt an P10 innerhalb der binären Polymerbürste konnte der Abstand der Alkingruppen auf der Oberfläche variiert werden, sodass **mehr als nur eine N3-PNiPAAm-Kette an genau eine Alkin-funktionalisierte Polymerkette im Bürstensystem angebunden** werden konnte.

Bei der Analyse des temperaturabhängigen Schaltverhaltens der verlängerten PNiPAAm-Bürsten wurde unterhalb und oberhalb der LCST (31 °C) eine maximale Änderung von +80 % bzw. +74 % gefunden. Nach der Kettenverlängerung konnte der temperaturinduzierte Schalteffekt nicht nur erhalten bleiben, sondern auch in der **Schaltamplitude vergrößert** werden und ergab ein **sensitiveres, verbessertes PNiPAAm-Bürstensystem**. Im Vergleich konnte mit der Methode der Kettenverlängerung der Polymerbürsten ein wesentlich höherer Effekt erzielt werden, als durch Anhebung der Pfropfungsdichte.

## PNiPAAm-Bürsten funktionalisiert mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurden **die physiko-chemischen Eigenschaften** von **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-PNiPAAm-Hybridsystemen**, sowie die Möglichkeit eines **Magnetfeld-induzierten Schalteffektes** der mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP modifizierten Polymerbürsten untersucht.

Zu diesem Zweck wurden nahezu monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP mit Durchmessern zwischen 7 nm und 18 nm synthetisiert, die superparamagnetisches (7 nm) bzw. ferrimagnetisches (18 nm) Verhalten zeigten und durch eine entsprechende Oberflächenfunktionalisierung in polaren und unpolaren Lösungsmittel stabile Dispersionen bildeten. Für die kovalente Anbindung der mit Azidgruppen funktionalisierten, hydrophilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP an die Kettenenden der Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten wurde erneut die CuAAC, unter analogen Reaktionsbedingungen, wie bei der Anbindung von Azid-modifiziertem Rhodamin B, eingesetzt.

Um die optischen Eigenschaften, sowie das temperaturabhängige Schaltverhalten und die Zusammensetzung der **NP-Polymer-Hybridsysteme** ellipsometrisch analysieren zu können, wurde ein **angepasstes SE-Modell entwickelt** und die **Richtigkeit mit AFM-, REM- und XPS-Messungen** überprüft bzw. das Modell **bestätigt**. Die dafür eigens hergestellten dünnen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-PNiPAAm-Kompositfilme zeigten ab einer NP-Konzentration von 1.5 vol% eine spezielle Oberflächenmorphologie durch Ausbildung von NP-Inseln, die sich mit zunehmender Konzentration lateral ausdehnten, während die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP unterhalb dieses Grenzwertes in dem Film homogen verteilt vorlagen.

Nach der erfolgreichen **Anbindung der N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP an Alkin-funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten** mit  $N_{\text{Alk}}=3$  wurde eine **homogene Verteilung der Nanopartikel** gefunden, wobei ca. 1/3 der NP auf der Oberfläche ausschließlich adsorbiert vorlagen. Kontrollexperimente mit PAA-funktionalisierten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP zeigten, dass keine Wechselwirkung zwischen der PAA-Schicht und den PNiPAAm-Bürsten stattfand und die Adsorption der N3-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP auf die Anwesenheit des Azidlinkers zurückzuführen ist. Bei Pfropfungsdichten von 0.20, 0.14 und 0.08 nm<sup>-2</sup> wurden Beladungen von 215, 225 und 206 NP/μm<sup>2</sup> ermittelt, wobei die Anzahl der NP-Aggregate relativ konstant blieb und mit **Reduktion der Pfropfungsdichte** nur eine **Abnahme einzelner NP** stattfand. Mit Hilfe einer *grade*-Funktion konnten die **optischen Eigenschaften** der N3-SMNP-modifizierten PNiPAAm-Bürsten **präziser beschrieben** werden.

Die SE-Analyse der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-modifizierten PNiPAAm-Bürsten zeigte **in Abhängigkeit der Pfropfungsdichte** einen unterschiedlichen **Einfluss der NP auf das temperaturabhängige Schaltverhalten**. Dabei fand während des 1. Abkühlvorgangs (nach dem 1. Aufheizen) eine Reduzierung der Schichtdicke statt, wobei im 2. Messzyklus die Heiz-

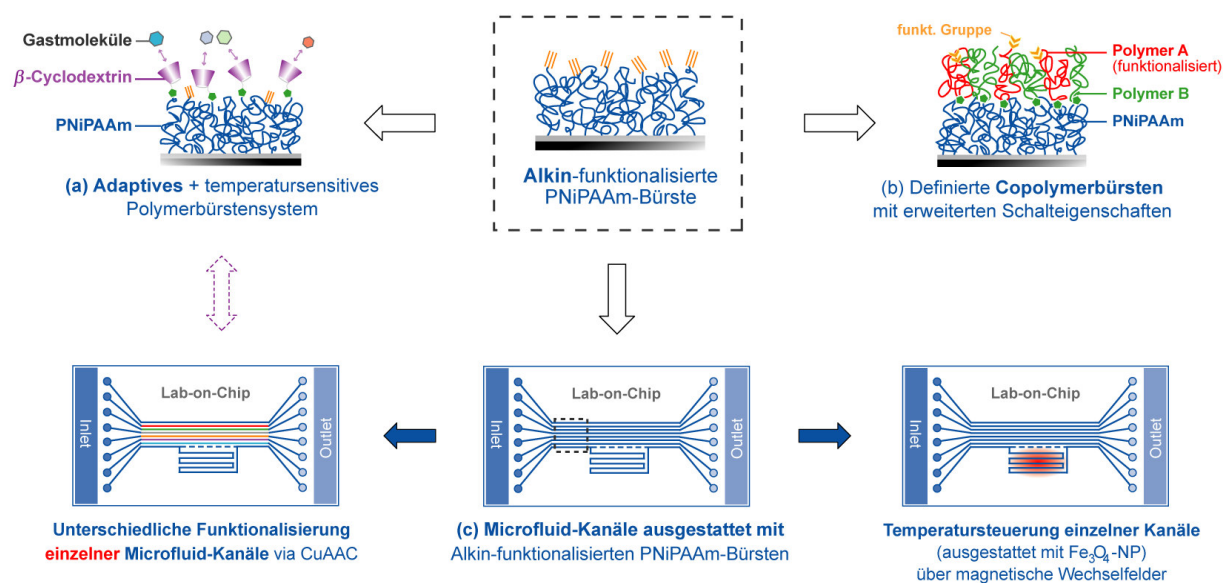
und Kühlkurven dem gleichen Verlauf folgten. Dieser Effekt war für  $\sigma = 0.20 \text{ nm}^{-2}$  am stärksten ausgeprägt, wobei in allen drei Fällen unterhalb der LCST eine Reduzierung und oberhalb der kritischen Temperatur eine Zunahme der Schichtdicke gefunden wurde. Erklärt wurde dieser Effekt durch das Auftreten einer dynamischen Wechselwirkungszone zwischen den Polymerbürsten und den Nanopartikeln, bedingt durch die Ausbildung von Amid-Amid-Wasserstoffbrücken, wobei auch Wechselwirkungen durch die neu geformte Triazoleinheit mit den Amidgruppen möglich sind.

Die Untersuchungen zu einem möglichen Magnetfeld-induzierten Schalteffekt der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-modifizierten Polymerbürsten, erfolgten mittels SE und einem speziellen Messaufbau, bei dem ein starker Permanentmagnet (NdFeB) 4 mm über der Probenoberfläche positioniert werden konnte, um eine mögliche Stellbewegung der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP zu erzeugen und so eine Änderung der Schichtdicke zu induzieren. In den Experimenten zeigte sich, dass in der Zelle ein Wärmetransport, bedingt durch den Kontakt des Magneten mit dem Wasser, stattfindet und das Messsignal beeinflusst. Nach der Erhöhung des Abstandes auf 7 mm und Applizierung des Magneten, wurde eine Zunahme der Schichtdicke um +1.0 nm registriert, aber gleichzeitig auch eine Änderung der Zellen-/Wassertemperatur um  $-0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ , obwohl kein Kontakt zwischen Magnet und Wasser bestand. Eine Abschätzung der auf die einzelnen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP ausgeübten, magnetischen Zugkräfte ergab, dass diese höchstwahrscheinlich viel zu gering sind, um mögliche Rückstellkräfte durch die Polymerketten zu kompensieren und eine Streckung der Ketten zu induzieren. Letztlich konnte mit dem durchgeführten Messaufbau kein signifikanter Effekt durch eine magnetische Stellbewegung der Nanopartikel nachgewiesen werden.

## Ausblick

Das in dieser Arbeit vorgestellte neuartige Alkin-funktionalisierte PNiPAAm-Bürstensystem bietet sehr viel Potential für die (Weiter-)Entwicklung von schaltbaren Oberflächen, mit denen z.B. Grenzflächenprozesse jeglicher Art spezifisch gesteuert werden können.

Neben der hier vorgestellten Funktionalisierung der PNiPAAm-Bürsten mit dem Farbstoff Rhodamin B, bieten sich auch andere Azid ( $\text{N}_3$ )-funktionalisierte niedermolekulare Verbindungen an, um die Polymerbürsten mit neuen Eigenschaften zu versehen. So könnten z.B.  $\text{N}_3$ -funktionalisierte Wachstumsfaktoren kovalent an die Kettenenden angebunden werden und in Kombination mit den Eigenschaften des aufgepfropften Polymers die gezielte Anlagerung oder Signalübertragung von Proteinen und Zellen steuern. Anstatt der kovalenten



**Abbildung AB.1** Zusätzliche Polymerbürstensysteme mit erweiterten (Schalt-)Eigenschaften auf Basis des entwickelten neuartigen Alkin-funktionalisierten PNIPAAm-Bürstensystems und vorstellbare Anwendungsmöglichkeiten für die Funktionalisierung von Lab-on-Chip-Systemen.

Funktionalisierung wäre auch eine reversible Modifikation der Polymerbürsten denkbar. Solch ein adaptives Polymerbürstensystem könnte sich mit angebondenen  $\beta$ -Cyclodextrinen [Abb. AB.1 (a)] realisieren lassen. Cyclodextrine (CD) sind cyclischen Oligosaccharide mit einer inneren hydrophoben Kavität und polarer Außenfläche. Mit niedermolekularen, apolaren organischen Verbindungen bilden sie Einschlussverbindungen, die unterschiedlich in ihrer Stabilität sein können. So könnte eine CD-funktionalisierte Polymerbürste eine Vielzahl an Funktionalitäten bzw. Eigenschaften tragen, die reversibel, austauschbar oder auch kombinierbar sind.

Die Kettenverlängerung der Alkin-funktionalisierten PNIPAAm-Bürsten sollte sich prinzipiell auch auf andere Polymersorten übertragen lassen, wodurch die Präparation von definierten Copolymerbürsten mit erweiterten Eigenschaften [Abb. AB.1 (b)] möglich wird. Mit Hilfe der ATRP kann mittlerweile eine beträchtliche Anzahl an mono- und bifunktionalisierten Polymeren synthetisiert werden. Daraus ergeben sich viele Kombinationsmöglichkeiten, die zu neuen interessanten Polymerbürstensystemen führen können und gleichzeitig mögliche Limitierungen präparativer Methoden (z.B. Pfropfungsdichte bei *grafting to*) überwinden.

Eine interessante Anwendungsmöglichkeit der Alkin-funktionalisierten Polymerbürsten könnte sich für Lab-on-Chip-Systeme ergeben [Abb. AB.1 (c)]. Mit solchen mikrofluidischen Systemen lassen sich umfangreiche biologische, chemische und physikalische Prozesse auf einer sehr kleinen Fläche realisieren. Die dafür benötigten Mikrofluid-Kanäle könnten zuerst alle auf einmal (ein Prozessierungsschritt) mit den Alkin-funktionalisierten Polymerbürsten ausgestattet

und die einzelnen Kanäle anschließend mittels CuAAC spezifisch funktionalisiert werden (z.B. mit  $\beta$ -Cyclodextrinen). Auch die Funktionalisierung mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP wäre denkbar und würde eine lokale Temperatursteuerung in dem mit NP modifiziertem Kanal bzw. nur in diesem erlauben. Möglich ist dies durch den Effekt der magnetischen Hyperthermie, der durch die Applizierung eines magnetischen Wechselfeldes auf superparamagnetische  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP erzeugt werden kann. Bei Verwendung von PNiPAAm als Polymerbürste könnte somit das Schaltverhalten magnetisch gesteuert werden. Diese Option bietet eine Alternative zu der in dieser Arbeit untersuchten magnetfeldinduzierten Stellbewegung der NP.

# Anlage

## A1 Verwendete Chemikalien

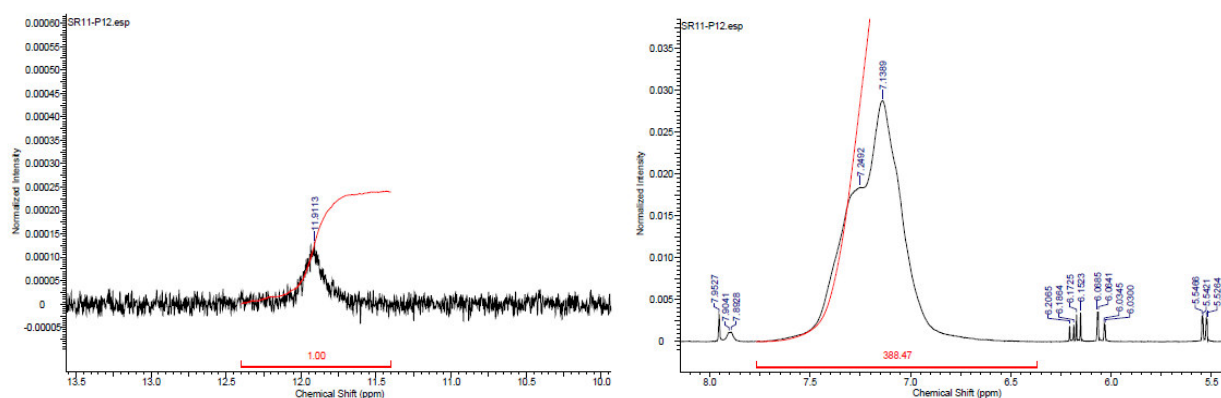
**Tabelle A1.1** Liste der für die Arbeit verwendeten Chemikalien

Verbindung	Reinheitsgrad	Anbieter
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene	≥ 99,0 %	Sigma-Aldrich
<i>N,N'</i> -Dimethylformamid	≥ 99,8 %	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -Isopropylacrylamid	97 %	Sigma-Aldrich
Kupfer(I)chlorid	≥ 99,8 %	Sigma-Aldrich
Kupfer(II)sulfat Pentahydrat	99,995 %	Sigma-Aldrich
<i>L</i> -Ascorbinsäure	> 99 %	Sigma-Aldrich
<i>tert</i> -Butyl- <i>α</i> -bromisobutyrat	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Ethyl- <i>α</i> -bromisobutyrat	≥ 97 %	Sigma-Aldrich
<i>α</i> -Bromisobutansäure	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Tetrabutylammoniumfluorid, 1M Lösung in THF		Sigma-Aldrich
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin	≥ 99,8 %	Sigma-Aldrich
Dimethylsulfoxid- <i>d</i> <sub>6</sub>	99,9 atom%	Sigma-Aldrich
Chloroform- <i>d</i>	99,69 atom%	Sigma-Aldrich
Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin	99 %	ABCR
Dibenzylether	≥ 98,0 %	Sigma-Aldrich
Methansulfonsäure	≥ 99,0 %	Sigma-Aldrich
<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl-trifluormethansulfonat	98 %	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -Hydroxysuccinimid	98 %	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethylcarbodiimid	≥ 98 %	Fluka
Poly(glycidylmethacrylat), 17 500 g/mol, <i>M<sub>w</sub></i> / <i>M<sub>n</sub></i> =1.7		Polymer Source

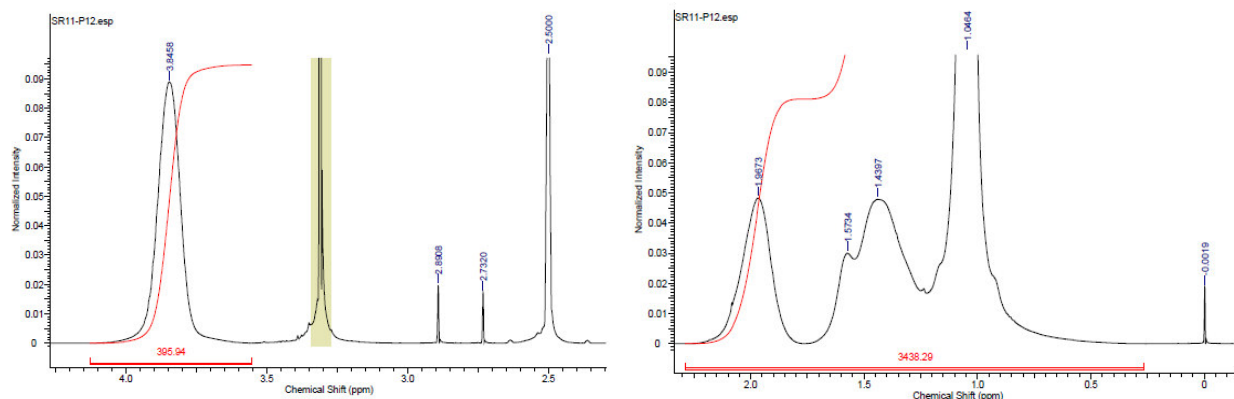
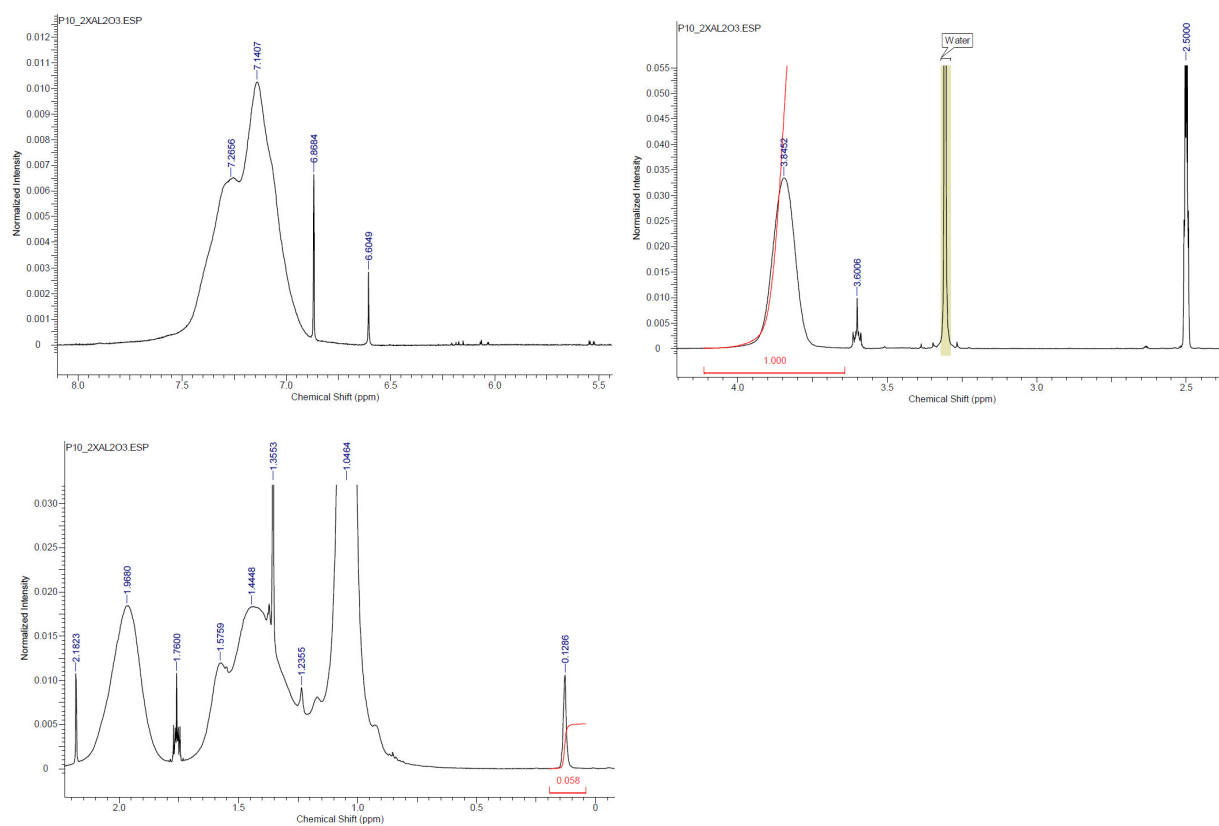
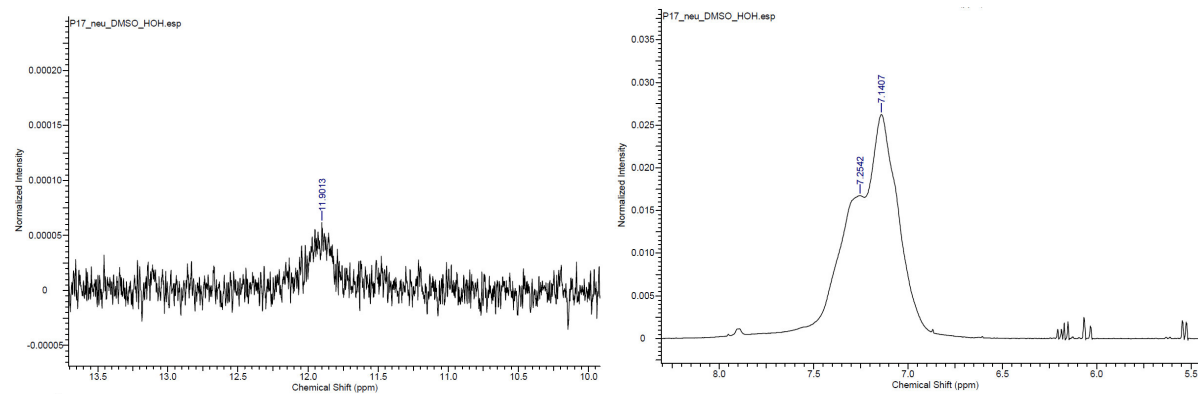
## Fortsetzung Tabelle A1.1

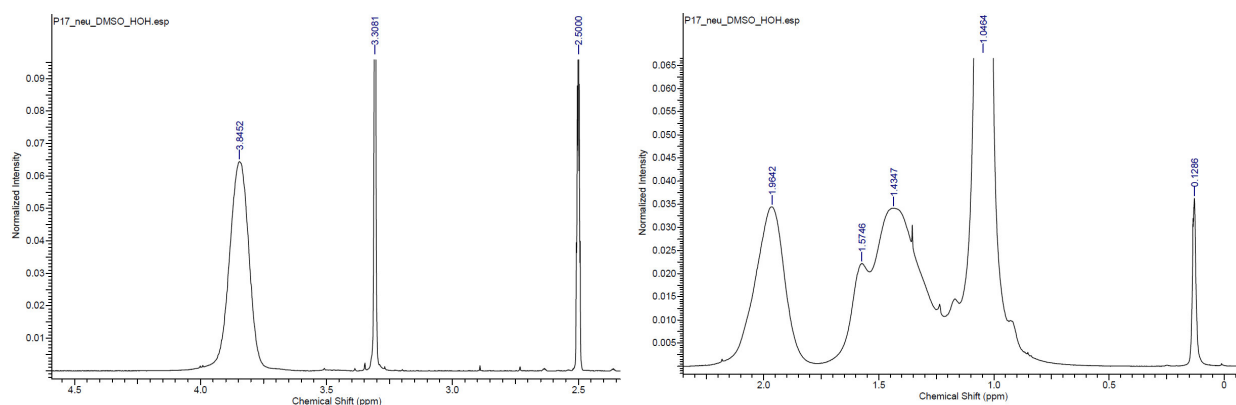
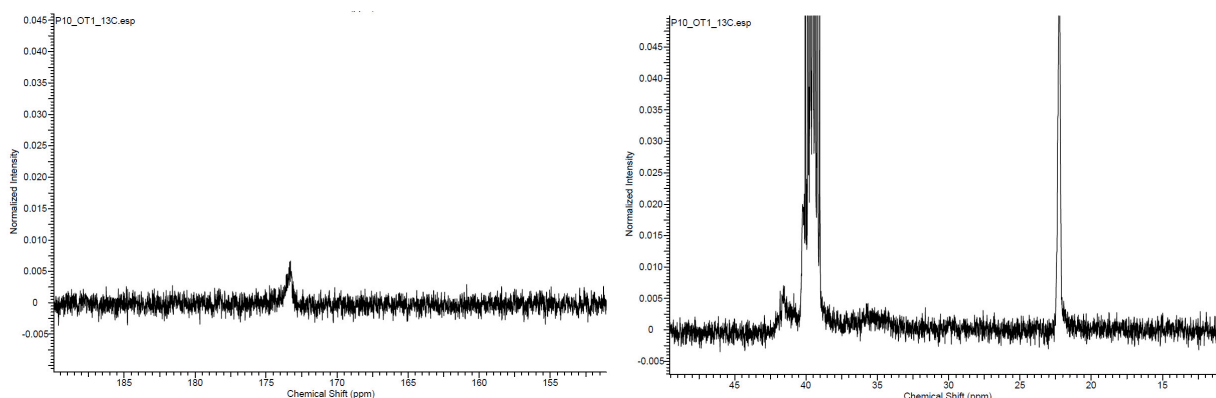
Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid), 47 600 g/mol, $M_W/M_N=1.22$		Polymer Source
Wasserstoffperoxid, 30% $H_2O_2$	$\geq 30 \%$	Merck
Aluminiumoxid 90 (aktiv, neutral, 0,063-0,200 mm)		Merck
Ammoniumhydroxid, 28-30 Gew.% in $H_2O$		Acros
Diethylenglykol	$\geq 99,0 \%$	Sigma-Aldrich
3-Chlorpropylamin Hydrochlorid	98 %	Sigma-Aldrich
Natriumazid	$\geq 99,5 \%$	Sigma-Aldrich
Rhodamin B	99+ %	Acros
1,2-Hexadecandiol	90 %	Sigma-Aldrich
6-Bromo-1-hexanol	97 %	Sigma-Aldrich
Propargylamin	99 %	Acros
Acryloylchlorid	97 %	Sigma-Aldrich
4-(Dimethylamino)-pyridin	$\geq 99 \%$	Fluka
Poly(acrylsäure), $M_W \sim 1800$		Sigma-Aldrich
Eisen(III)acetylacetonat	$\geq 99,9 \%$	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid, Pellets	$\geq 98,0 \%$	Sigma-Aldrich
Salzsäure, rauchend	37-38 %	Merck
Magnesiumsulfat	99,5 %	Alfa Aesar
Natriumhydrogencarbonat	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich
Natriumchlorid	$\geq 99,5 \%$	Sigma-Aldrich
Kaliumdihydrogenphosphat	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich
Dinatriumhydrogenphosphat	99 %	Sigma-Aldrich
EDTA	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich
Trimethylsilylchlorid	$\geq 99,0 \%$	Sigma-Aldrich

## A2 NMR-Spektren der synthetisierten Polymere

Abbildung A2.1a  $^1H$ -NMR-Spektrum von P12 (repräsentativ für P11 und P14) in  $DMSO-d_6$



Abbildung A2.1b  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von P12 (repräsentativ für P11 und P14) in  $\text{DMSO-d}_6$ Abbildung A2.2  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von P10 (repräsentativ für P13 und P16) in  $\text{DMSO-d}_6$ Abbildung A2.3a  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von P17 in  $\text{DMSO-d}_6$

Abbildung A2.3b:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von P17 in  $\text{DMSO-d}_6$ Abbildung A2.4  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von P10 (repräsentativ für P2-P17) in  $\text{DMSO-d}_6$ 

### A3 GPC-Elugramme

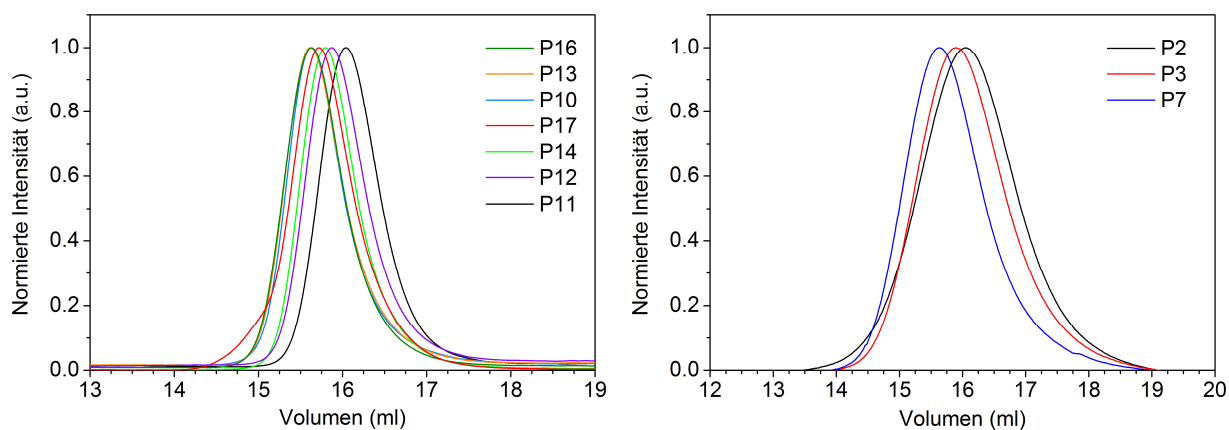
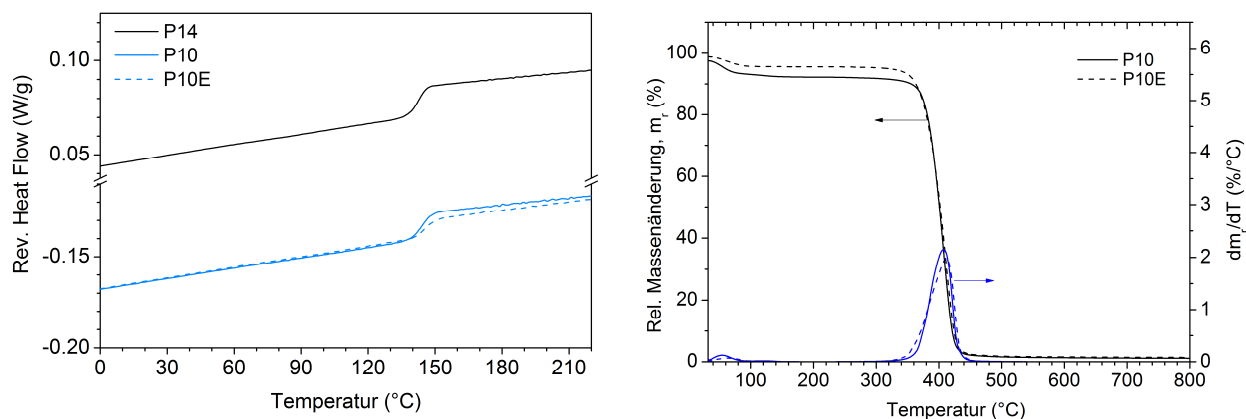


Abbildung A3.1 GPC-Elugramme der synthetisierten funktionalisierten PNiPAAm-Polymere, aufgenommen (links) am IPF und (rechts) im AK Dirk Kuckling, in DMAc mit Kalibrierung durch PMMA-Standards.

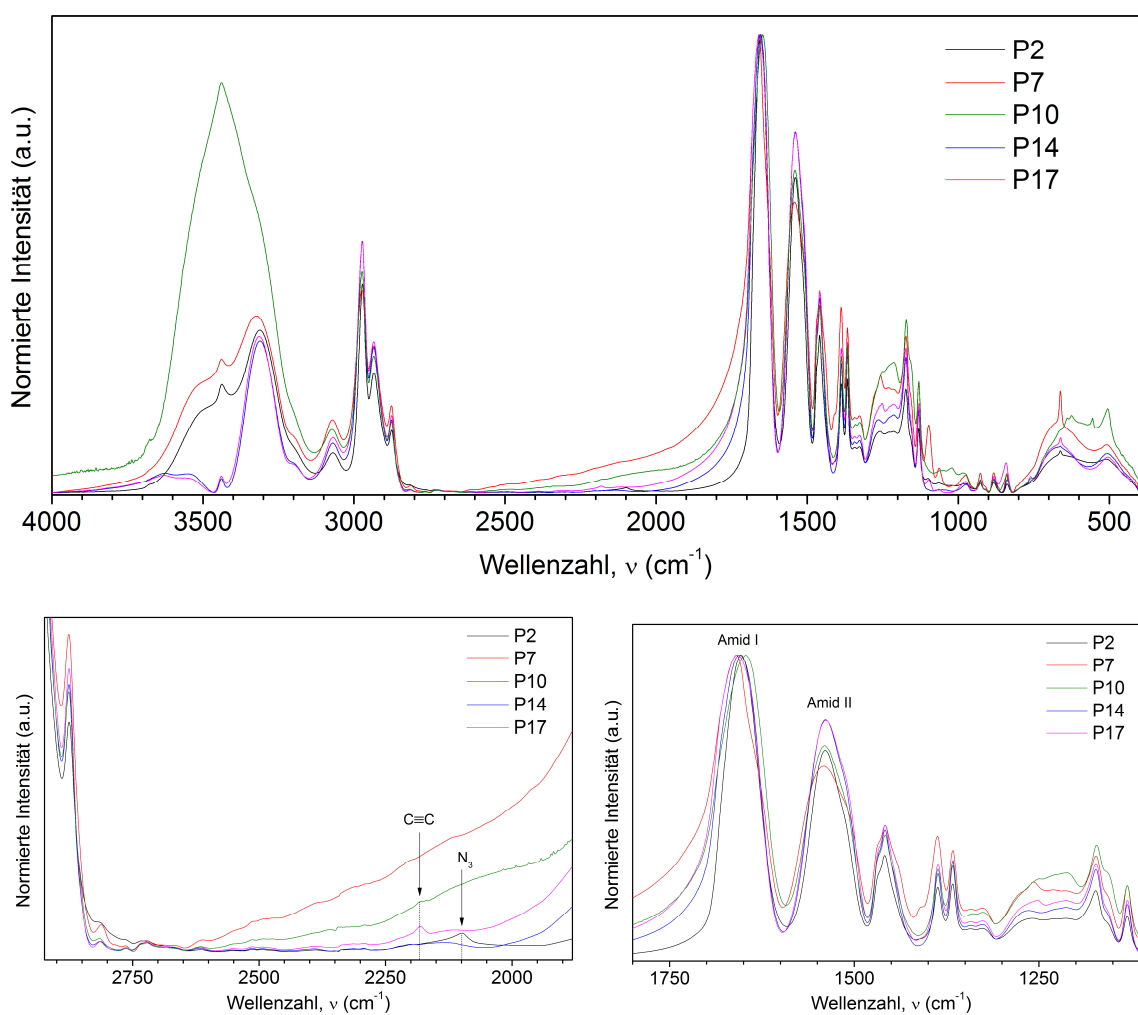
Um einen Bezug zwischen der relativen Molmasse ( $M_{\text{N, GPC}}$ ) und dem absoluten Molekulargewicht ( $M_{\text{N}}$ ) der PNiPAAm-Polymere zu erhalten, wurde im Fall der mono-funktionalisierten Proben P11, P12 und P14 eine Endgruppenanalyse mittels NMR durchgeführt. Diese ergab, dass die mittels GPC bestimmten Werte doppelt so hochausfielen, wie die aus der Endgruppenanalyse. Somit ergab sich für das absolute Molekulargewicht folgende reproduzierbare Beziehung:  $M_{\text{N}} = 0.51 \cdot M_{\text{N, GPC}}$

## A4 DSC- und TGA-Kurven (Polymere)



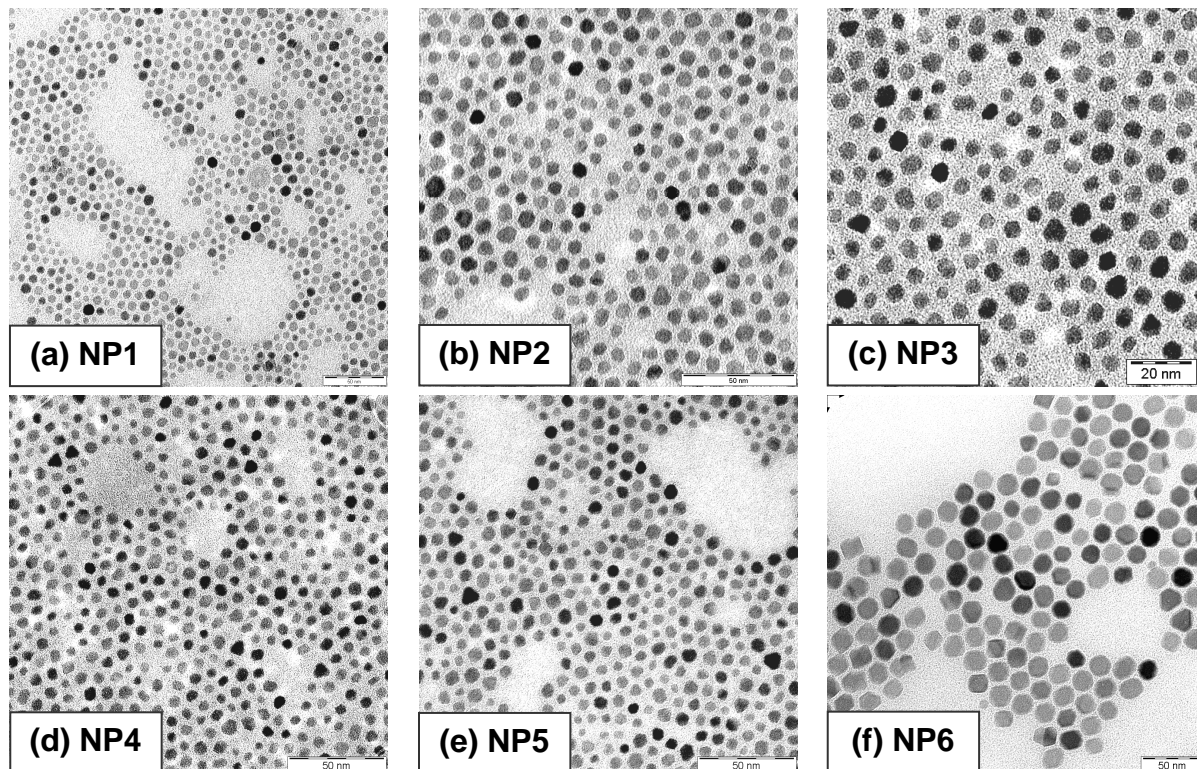
**Abbildung A4.1** DSC- (links) und TGA-Kurven (rechts) der synthetisierten funktionalisierten PNiPAAm-Polymere am Beispiel von P10 (P10E) und P14.

## A5 FTIR-Spektren (Polymere)



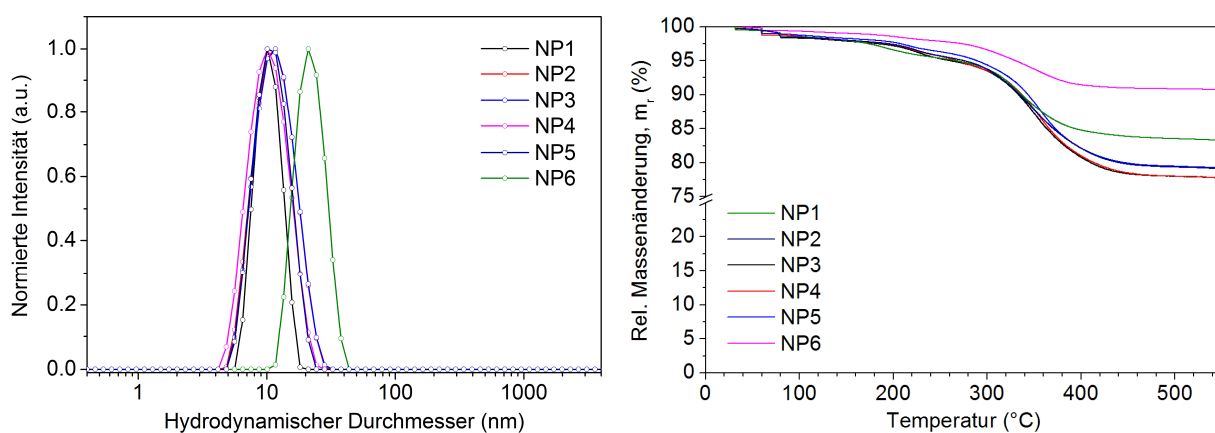
**Abbildung A5.1** FTIR-Spektren der funktionalisierten Polymere P2, P7, P10, P14, P17 in KBr.

## A6 TEM-Aufnahmen ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP)



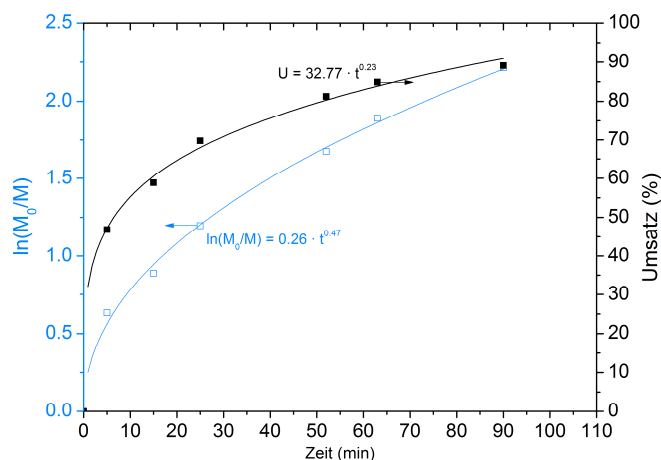
**Abbildung A6.1** TEM-Aufnahmen der synthetisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel (OS/OA-stabilisiert) mit einem Durchmesser von (a)  $6.7 \pm 1.4$ , (b)  $6.7 \pm 1.0$ , (c)  $7.0 \pm 1.3$ , (d)  $7.0 \pm 1.2$ , (e)  $7.6 \pm 1.2$  und (f)  $17.7 \pm 1.5$  nm.

## A7 DLS-Spektren und TGA-Kurven ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP)



**Abbildung A7.1** (links) Normierte DLS-Intensitätsverteilung und (rechts) TGA-Kurven der synthetisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel (OS/OA-stabilisiert) mit Kerndurchmessern zwischen 6.7-17.7 nm.

## A.8 Analyse des zeitlichen Verlaufs der ATRP mittels GC-MS



**Abbildung A8.1** Zeitliche Änderung der Monomerkonzentration bzw. des Umsatzes bei der ATRP von NiPAAm mit *tert*-Butyl- $\alpha$ -bromisobutyrat und Me<sub>6</sub>TREN/CuCl-Komplex (350:1:1) in H<sub>2</sub>O/DMF (1:1, v/v) bei 20 °C.

## A9 Einfluss der End- bzw. TMS-Schutzgruppe auf das *grafting to*-Verhalten

**Tabelle A9.1** *best-Fit*-Ergebnisse (SE-Analyse) der untersuchten nicht-funktionalisierten Polymerbürsten nach Anbindung von mono-funktionalisiertem PNiPAAm für unterschiedliche Endgruppen und Reaktionszeiten: Schichtdicke (d), Brechungsindex ( $n_{632.8}$ ) und mittlerer quadratischer Fehler (MSE). Für die mit \*-markierten Proben wurde der Brechungsindex bzw. die Cauchy-Parameter konstant gehalten.

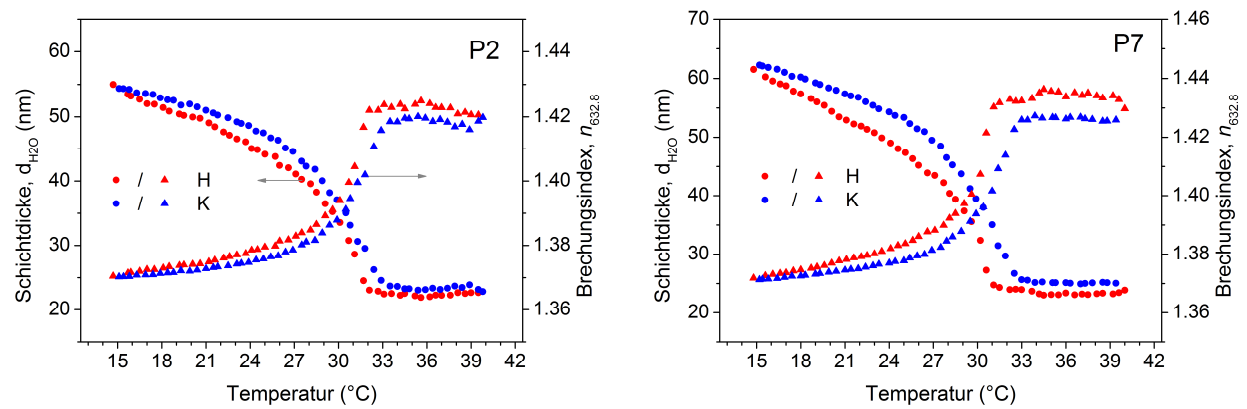
Nr.	Endgruppe	Zeit (min)	d (nm)	$n_{632.8}$	MSE
P2	-N <sub>3</sub>	6	1.00 ± 0.01*	1.496	0.535
		11	1.07 ± 0.01*	1.496	0.555
		16	1.17 ± 0.01*	1.496	0.564
		32	2.17 ± 0.01*	1.496	0.559
		57	3.85 ± 0.01*	1.496	0.522
		119	6.35 ± 0.01*	1.496	0.572
		19 h	12.20 ± 0.02	1.518	0.453
P3	-COOtBu	6	0.67 ± 0.01*	1.495	0.589
		11	0.82 ± 0.01*	1.495	0.699
		16	0.91 ± 0.01*	1.495	0.616
		32	0.94 ± 0.01*	1.495	0.511
		57	2.32 ± 0.01*	1.495	0.555
		119	5.01 ± 0.01*	1.495	0.560
		19 h	13.21 ± 0.02	1.516	0.476
P11	-COOH	6	1.51 ± 0.01*	1.500	0.729
		11	1.78 ± 0.01*	1.500	0.537
		16	2.03 ± 0.01*	1.500	0.601
		32	3.61 ± 0.01*	1.500	0.591
		57	6.99 ± 0.01*	1.500	0.592
		119	9.91 ± 0.02	1.487	0.502
		19 h	16.18 ± 0.01	1.504	0.417



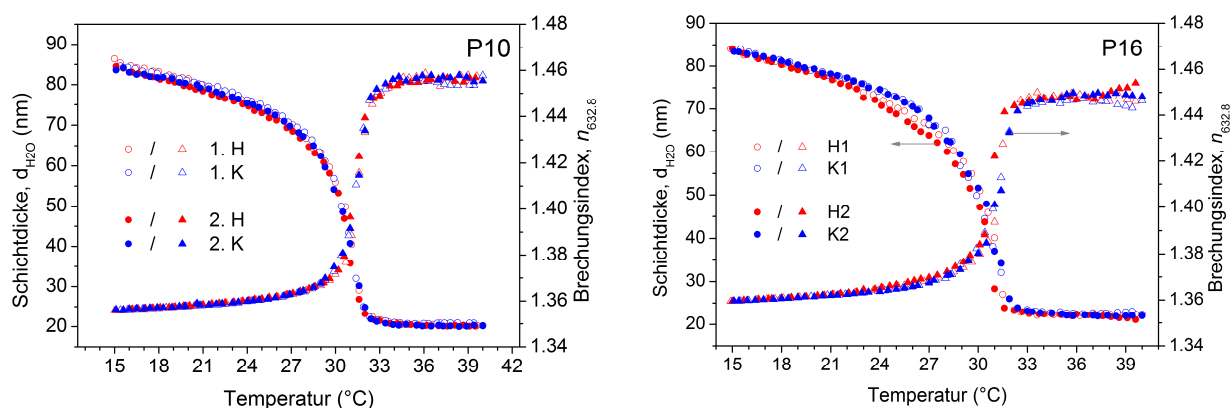
**Tabelle A9.2** *best-Fit*-Ergebnisse (SE-Analyse) der untersuchten Alkin-funktionalisierten Polymerbürsten nach Anbindung von bi-funktionalisiertem PNiPAAm für unterschiedliche Reaktionszeiten: Schichtdicke ( $d$ ), Brechungsindex ( $n_{632.8}$ ) und mittlerer quadratischer Fehler (MSE). Für die mit \*-markierten Proben wurde der Brechungsindex bzw. die Cauchy-Parameter konstant gehalten.

Nr.	$\alpha$	$\omega$	Zeit (h)	$d$ (nm)	$n_{632.8}$	MSE
P10	-COO <i>t</i> Bu	-C $\equiv$ C-TMS	0.1	$0.73 \pm 0.01^*$	1.497	0.520
			0.3	$1.62 \pm 0.01^*$	1.497	0.508
			0.5	$2.92 \pm 0.01^*$	1.497	0.512
			1.0	$3.58 \pm 0.01^*$	1.497	0.490
			3.1	$7.32 \pm 0.01^*$	1.497	0.513
			4.0	$8.32 \pm 0.01^*$	1.497	0.518
			5.0	$9.28 \pm 0.01^*$	1.497	0.402
			6.3	$9.71 \pm 0.01^*$	1.497	0.441
			10	$11.71 \pm 0.02$	1.487	0.478
			14	$13.08 \pm 0.02$	1.480	0.505
P10	-COO <i>t</i> Bu	-C $\equiv$ C-H	0.1	$0.78 \pm 0.01^*$	1.497	0.507
			0.3	$1.60 \pm 0.01^*$	1.497	0.511
			0.5	$2.81 \pm 0.01^*$	1.497	0.481
			1.0	$5.21 \pm 0.01^*$	1.497	0.538
			3.1	$9.71 \pm 0.02$	1.499	0.406
			4.0	$10.44 \pm 0.02$	1.503	0.448
			5.0	$11.62 \pm 0.02$	1.502	0.407
			6.3	$12.21 \pm 0.02$	1.504	0.465
			10	$14.25 \pm 0.02$	1.490	0.497
			14	$15.80 \pm 0.02$	1.492	0.573

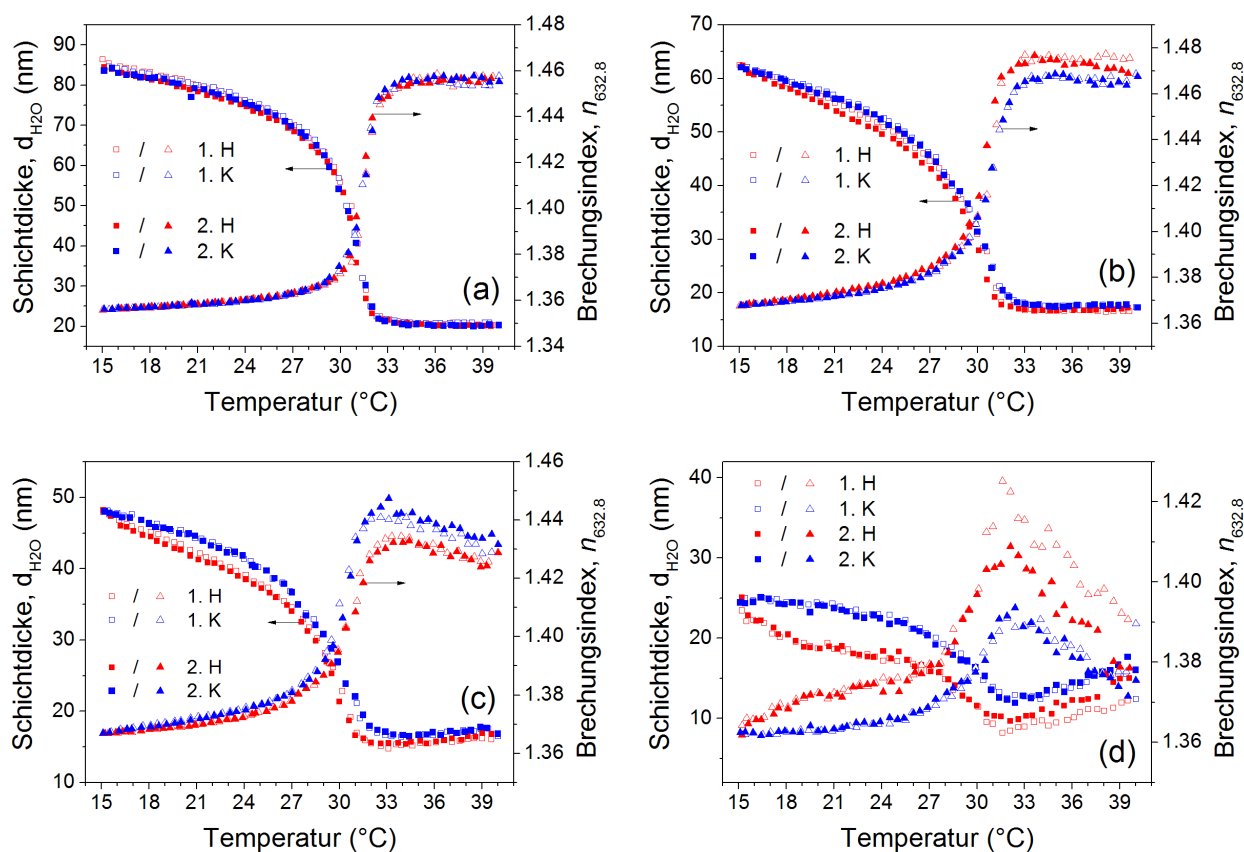
A10 Temperaturabhängiges Schaltverhalten von nicht- und Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten



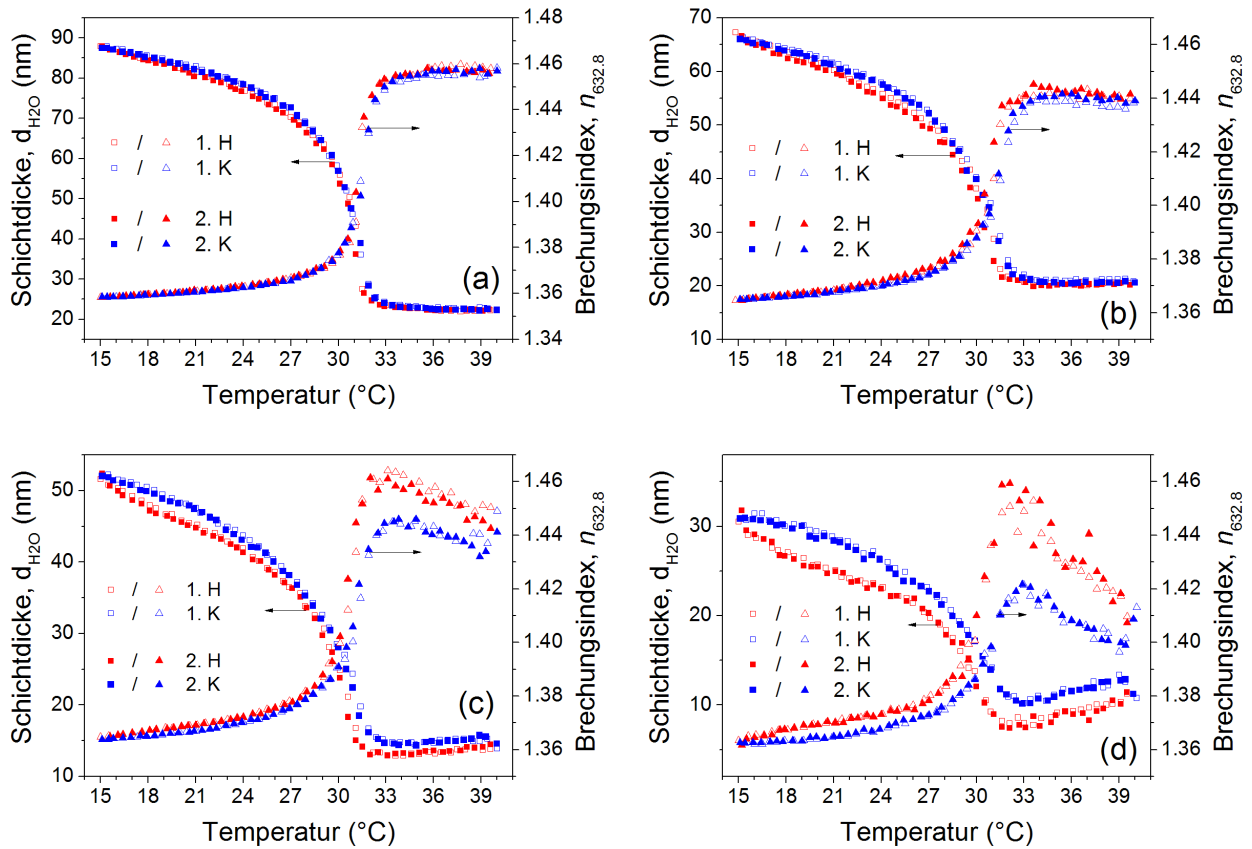
**Abbildung A10.1** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (H=Heizen, K=Kühlen) der nicht-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten (a) P2 und (b) P7 in Bezug auf Schichtdicke und Brechungsindex.



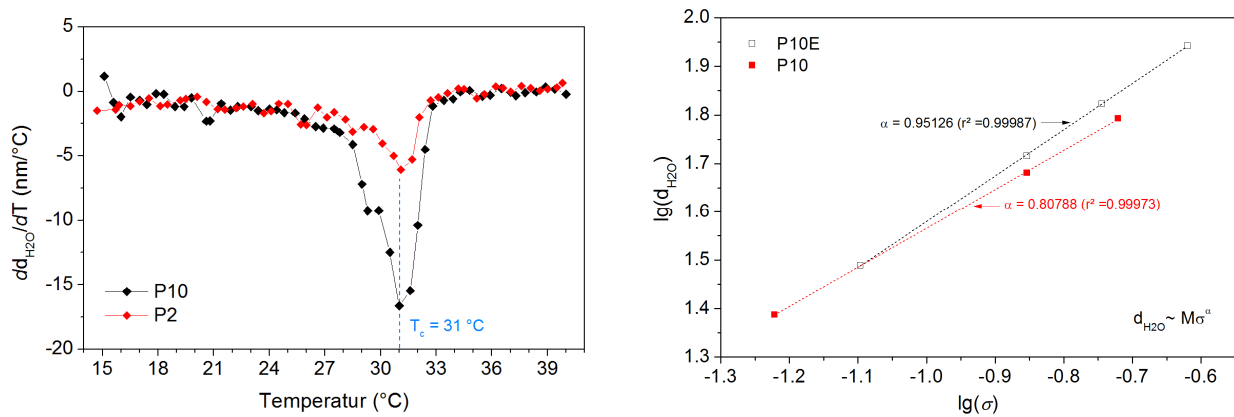
**Abbildung A10.2** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (H=Heizen, K=Kühlen) der Alkin-funktionalisierten PNiPAm-Bürsten (a) P10 und (b) P16 in Bezug auf Schichtdicke und Brechungsindex.



**Abbildung A10.3** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (H=Heizen, K=Kühlen) der Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten P10 (mit TMS-Schutzgruppe) in Bezug auf Schichtdicke und Brechungsindex für die Pfropfungsdichten (a) 0.22 nm<sup>-2</sup>, (b) 0.19 nm<sup>-2</sup>, (c) 0.14 nm<sup>-2</sup> und (d) 0.06 nm<sup>-2</sup>.



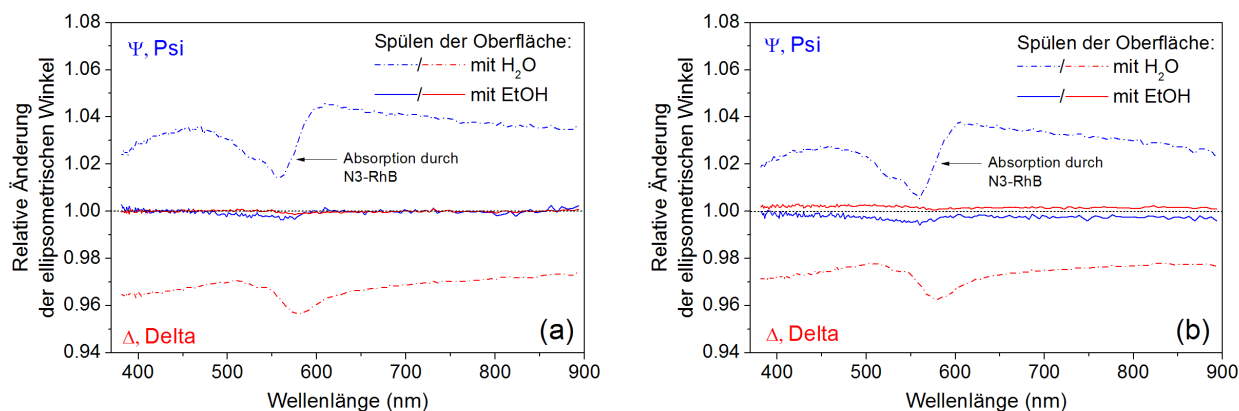
**Abbildung A10.4** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (H=Heizen, K=Kühlen) der Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten P10E (ohne TMS-Schutzgruppe) in Bezug auf Schichtdicke und Brechungsindex für die Pfropfungsdichten (a)  $0.24 \text{ nm}^{-2}$ , (b)  $0.18 \text{ nm}^{-2}$ , (c)  $0.14 \text{ nm}^{-2}$  und (d)  $0.08 \text{ nm}^{-2}$ .



**Abbildung A10.5** (a) Bestimmung von  $T_c$  der Polymerbürsten durch Bildung der 1. Ableitung des temperaturabhängigen Schichtdickenverlaufs der Heiz- oder Kühlkurve am Beispiel von P2 und P10, sowie (b) Anwendung des Skalierungsgesetzes für neutrale Polymerbürsten ( $H \sim M \cdot \sigma^\alpha$ )<sup>74</sup> zur Bestimmung des Exponenten  $\alpha$  bzgl. der Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten P10 und P10E.

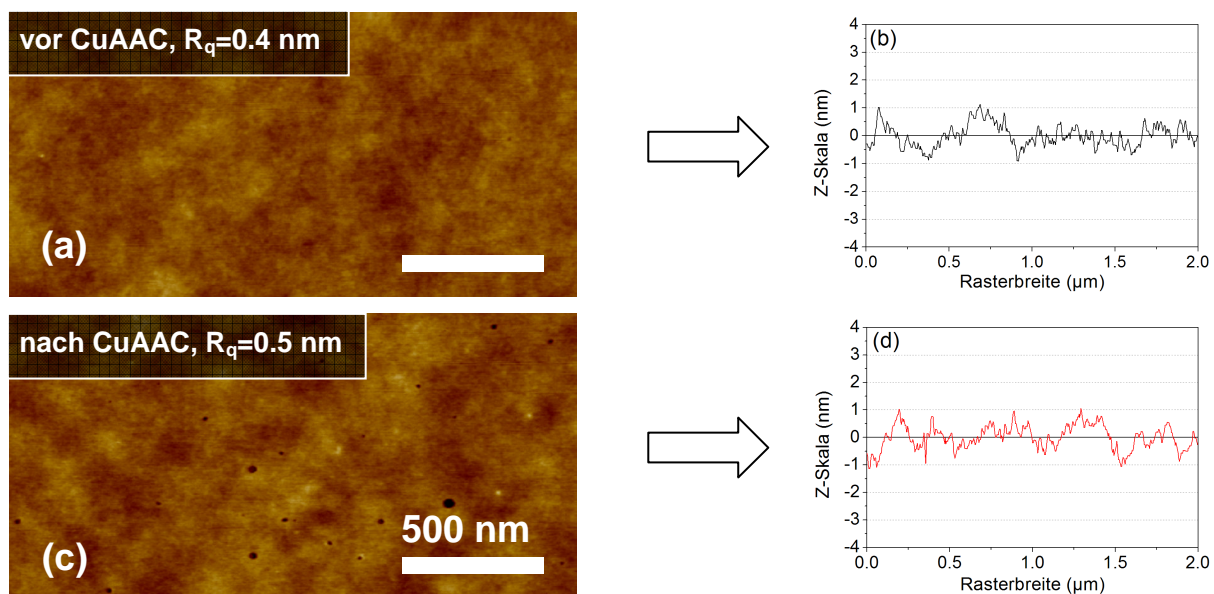


## A11 Kontrollexperimente zur Adsorption von N3-RhB



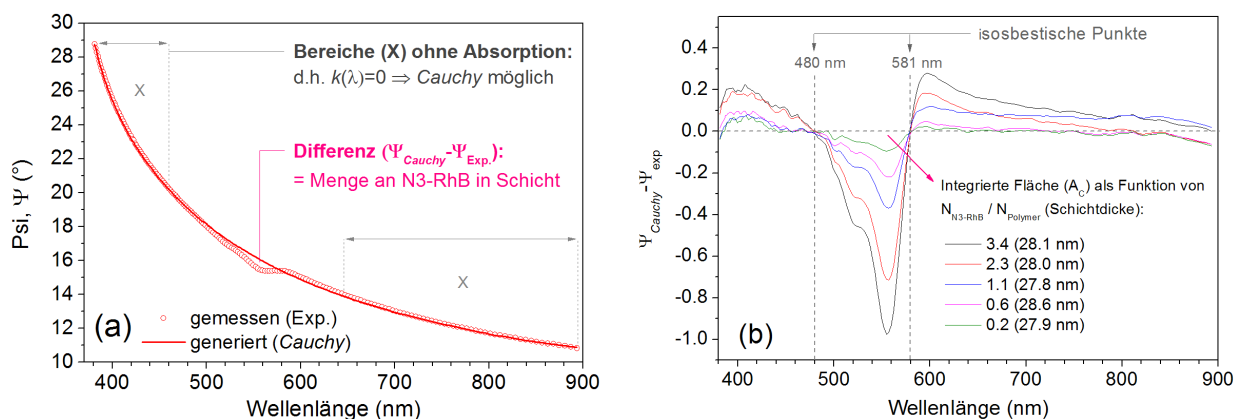
**Abbildung A11.1** Relative Änderung der ellipsometrischen Winkel  $\Delta$ ,  $\Psi$  nach Behandlung der Oberfläche mit Wasser und Ethanol für eine (a) nicht- und (b) **Alkin**-funktionalisierte PNiPAAm-Bürste nach der Adsorption von N3-RhB ( $c=0.5$  mM, 16h).

## A12 Oberflächenmorphologie nach Anbindung von N3-RhB via CuAAC



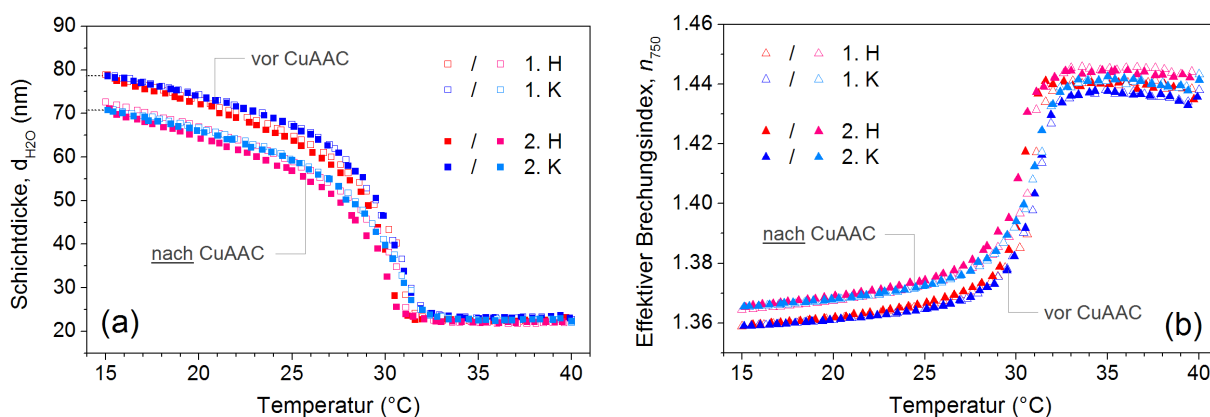
**Abbildung A12.1** (a,c) Oberflächentopographie und (b,d) entsprechendes Querschnittsprofil einer Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste vor (a,b) und nach (c,d) der Anbindung von N3-RhB via CuAAC.

### A13 Bestimmung aktiver Alkylgruppen über das Verhältnis $N_{N3-RhB}/N_{Polymer}$

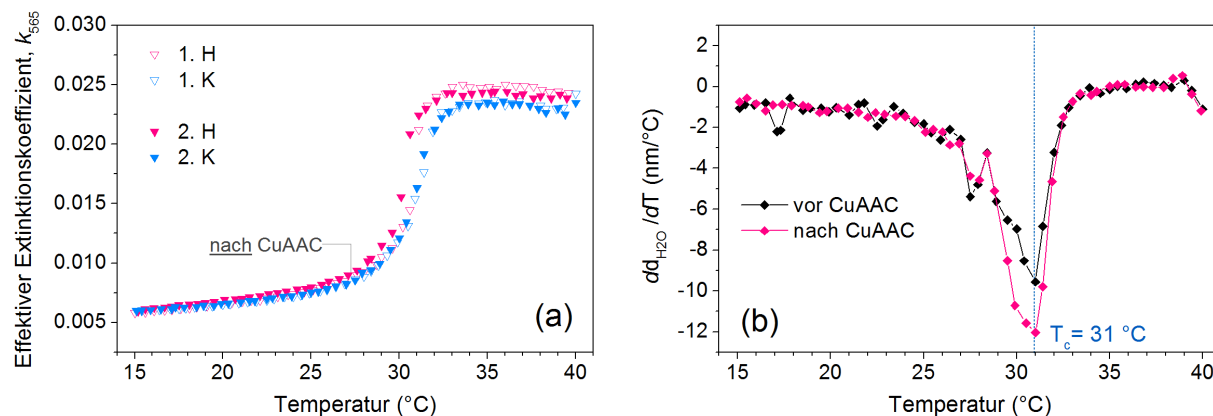


**Abbildung A13.1** (a) Experimentelle und generierte  $\Psi$ -Werte einer N3-RhB-PNiPAAm-Schicht zur Verdeutlichung des Prinzips und (b) Differenz dieser  $\Psi$ -Werte für ca. 28 nm dicke Polymerfilme mit unterschiedlichen  $N_{N3-RhB}/N_{Polymer}$ -Verhältnissen. Das Flächenintegral bzw. die Fläche ( $A_c$ ) zwischen den auftretenden isosbestischen Punkten entspricht dabei der Menge an Farbstoff in der Schicht und nimmt linear mit dem  $N_{N3-RhB}/N_{Polymer}$ -Verhältnis zu ( $d=const.$ ).

### A14 Temperaturabhängiges Schaltverhalten von N3-RhB-modifizierten PNiPAAm-Bürsten

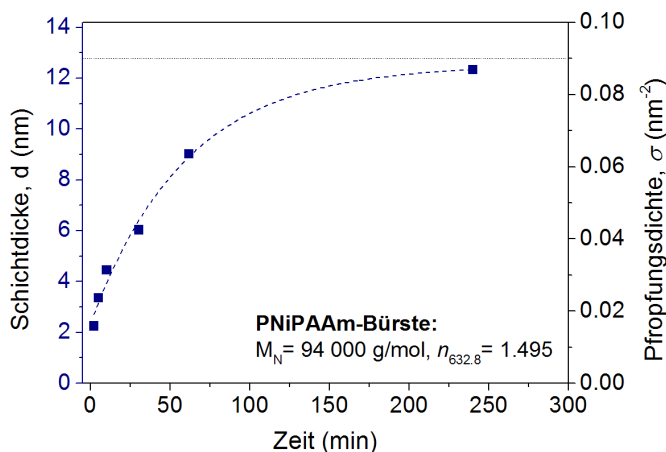


**Abbildung A14.1** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (H=Heizen, K=Kühlen) der Alkylfunktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $\sigma=0.20 \text{ nm}^{-2}$ ,  $N_{Alk}=3$ ) vor und nach der CuAAC mit N3-RhB in Bezug auf (a) die Schichtdicke und (b) den effektiven Brechungsindex.



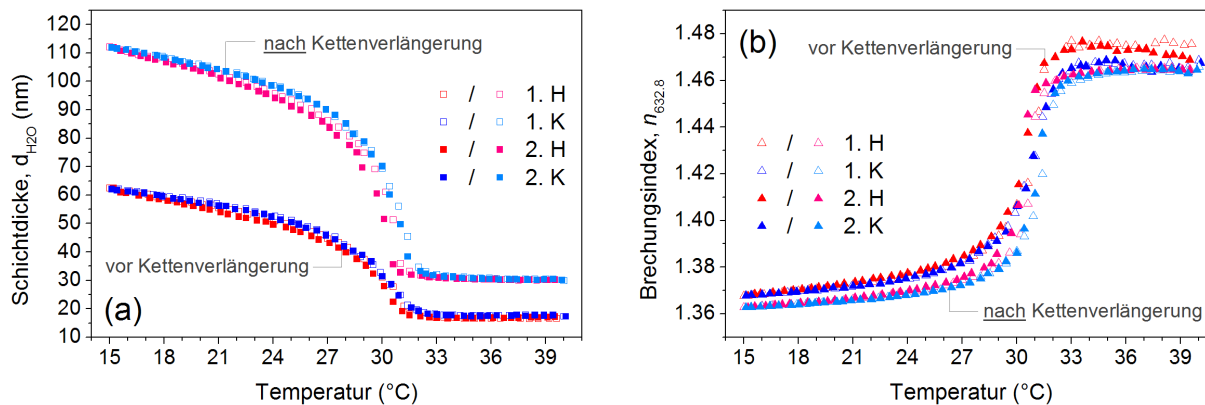
**Abbildung A14.2** (a) Temperaturabhängiges Schaltverhalten (H=Heizen, K=Kühlen) der N3-RhB-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $\sigma=0.20\text{ nm}^2$ ,  $N_{\text{Aik}}=3$ ) in Bezug auf den effektiven Extinktionskoeffizienten und (b) Vergleich der ermittelten LCST-Werte vor und nach der CuAAC mit N3-RhB.

## A15 *grafting to*-Verhalten von kommerziell erhältlichem COOH-endfunktionalisiertem PNiPAAm mit hohem Molekulargewicht



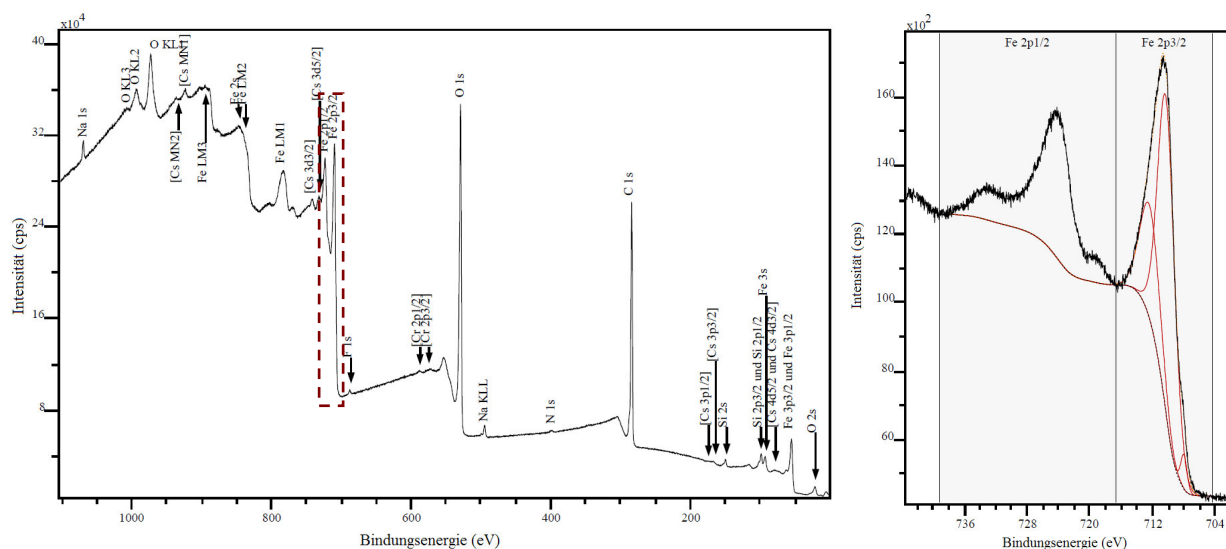
**Abbildung A15.1** Zeitlicher Verlauf der Schichtdicke bzw. Pflropfungsdichte beim *grafting to*-Prozess von kommerziell erhältlichem COOH-endfunktionalisiertem PNiPAAm ( $M_N=94\,000\text{ g/mol}$ ,  $M_W/M_N=1.2$ , Polymersource Inc., Canada) präpariert auf PGMA-modifizierte Si-Wafer.

## A16 Temperaturabhängiges Schaltverhalten von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten nach Kettenverlängerung



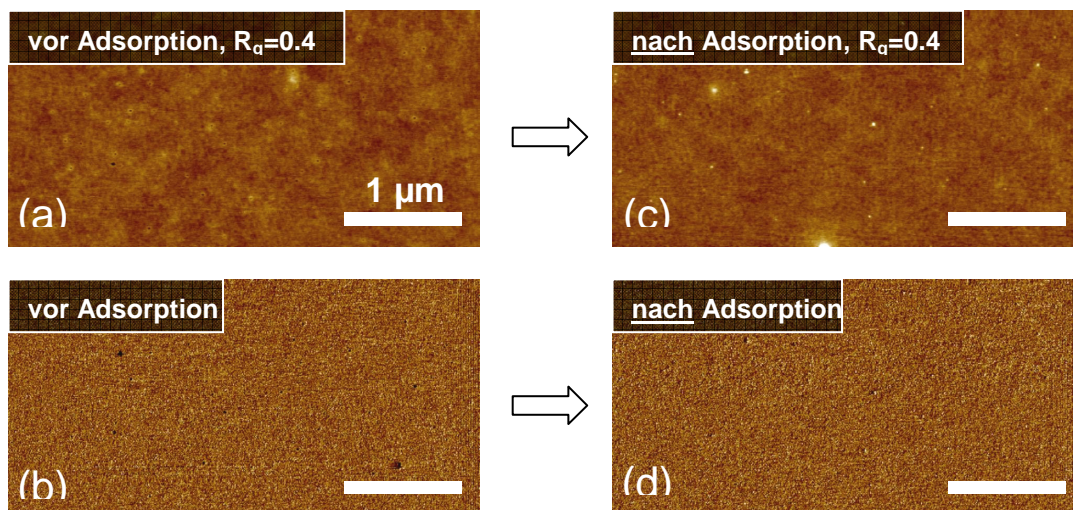
**Abbildung A16.1** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (H=Heizen, K=Kühlen) der Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $\sigma=0.18 \text{ nm}^{-2}$ ,  $N_{\text{Alk}}=3$ ) vor und nach der Kettenverlängerung mit N3-PNiPAAm (via TAAC) in Bezug auf (a) die Schichtdicke und (b) effektiven Brechungsindex.

## A17 XPS-Spektren von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP (OS/OA-stabilisiert)



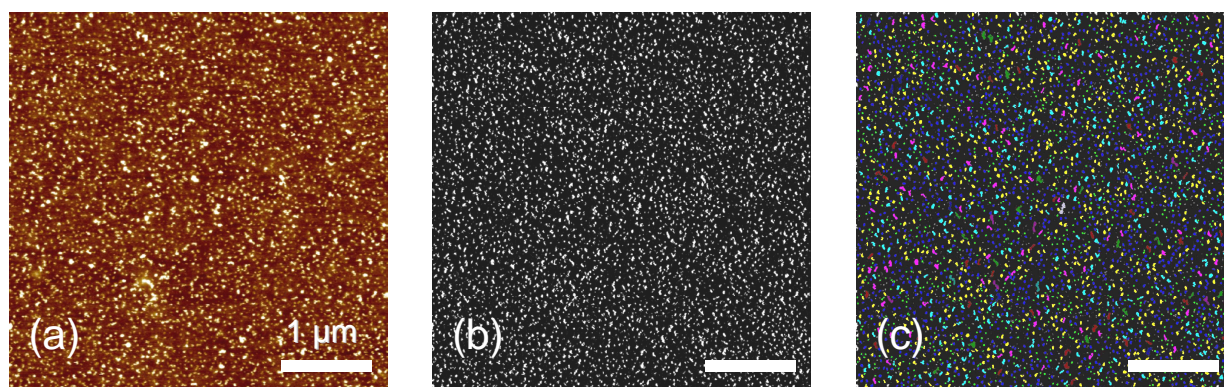
**Abbildung A17.1** (a) XPS-Übersichtsspektrum und (b) Fe 2p-Spektrum der synthetisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP ( $d=7.0 \text{ nm}$ , OS/OA-stabilisiert), präpariert als NP-Schicht auf einem PGMA-modifizierten Si-Wafer.

## A18 Kontrollexperiment zur Adsorption von PAA-modifizierten $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP



**Abbildung A18.1** (a,c) Oberflächentopographie und (b,d) zugehöriges Phasenbild einer nicht-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $\text{P14}$ ,  $\sigma=0.17 \text{ nm}^{-2}$ ) vor (a,b) und nach (c,d) der Adsorption von PAA-modifizierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP ( $c_{\text{NP}}=5 \text{ }\mu\text{g/ml}$ , 16 h).

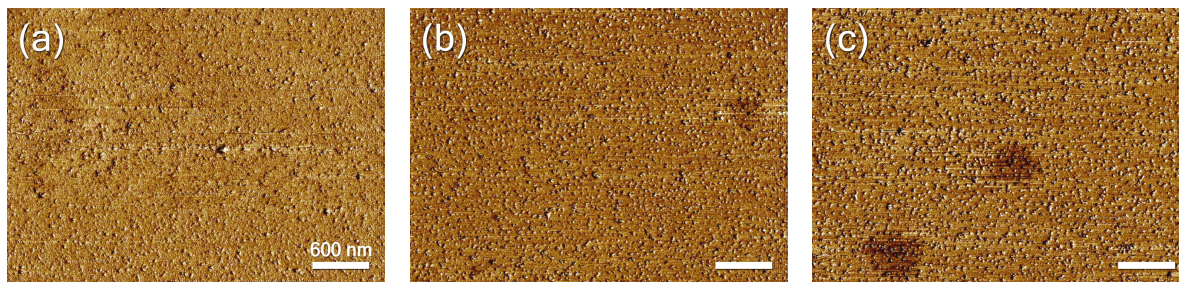
## A19 Software-gestützte (Scandium) Partikelanalyse von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten



**Abbildung A19.1** Prinzip der Software-gestützten Partikelanalyse am Beispiel der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $\sigma=0.14 \text{ nm}^{-2}$ ,  $N_{\text{Alk}}=3$ ) mit  $225 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$ : (a) Auswahl eines geeigneten Oberflächentopographiebildes (AFM) mit genügend Kontrast, das in ein (b) optimiertes Graustufenbild umgewandelt wird und anschließend über die (c) Software (Scandium) mit gewählten Randbedingungen (z.B. mittlerer Durchmesser) ausgewertet wird.

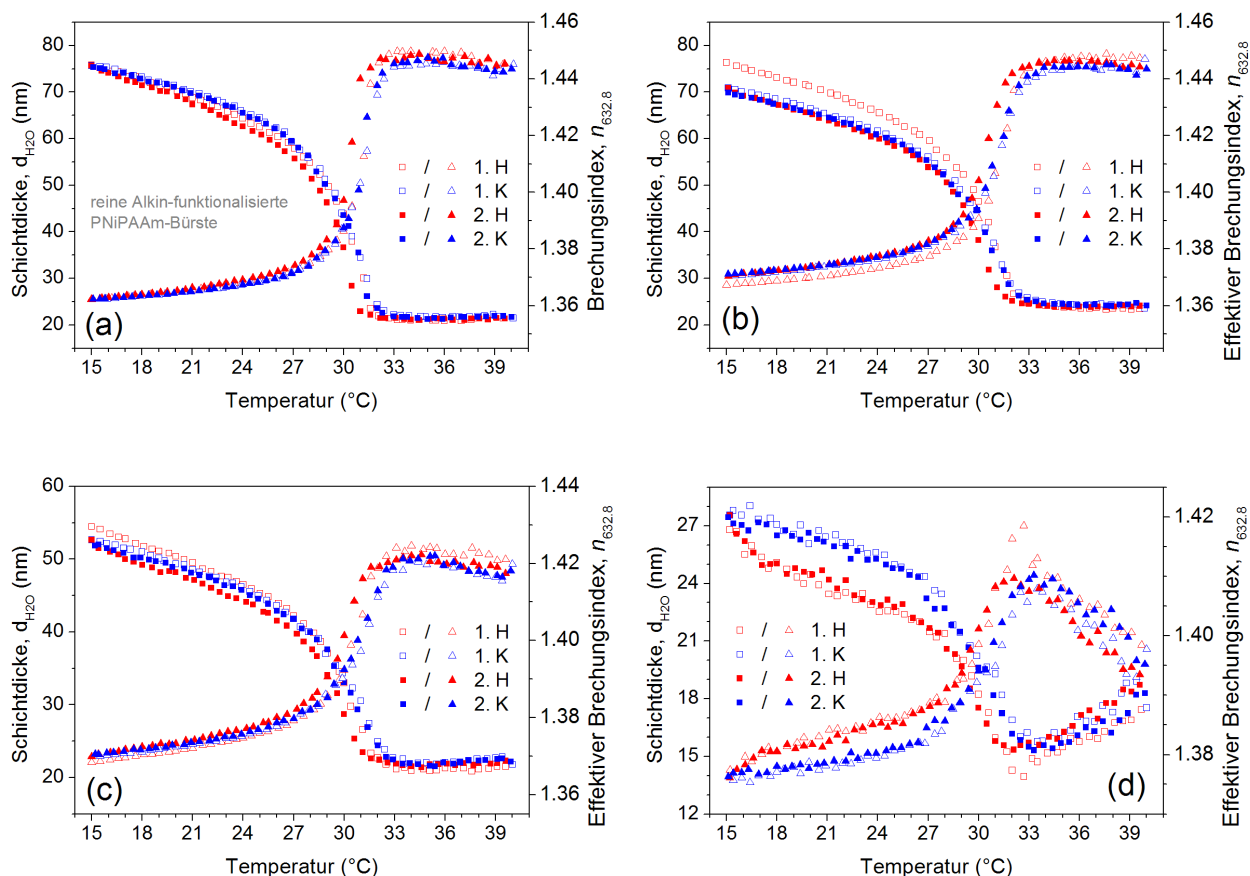


## A20 Phasenbilder von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten

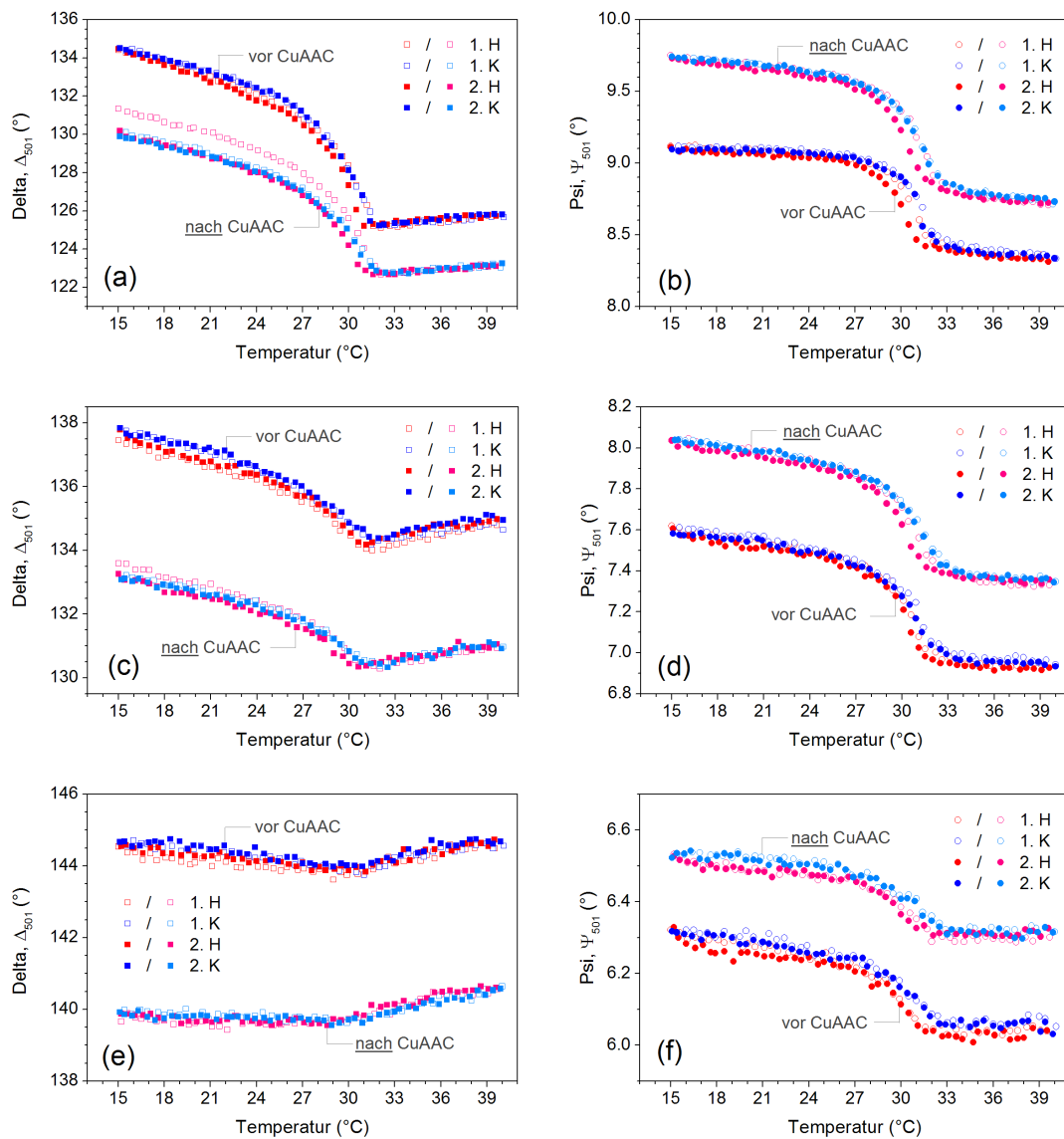


**Abbildung A20.1** Phasenkontrastbilder (AFM) zur Differenzierung von NP (helle Punkte) und Polymer („oranger“ Hintergrund) in den  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten für unterschiedliche Pfropfungsdichten: (a)  $0.20 \text{ nm}^{-2}$ , (b)  $0.14 \text{ nm}^{-2}$  und (c)  $0.08 \text{ nm}^{-2}$ ; der Messbalken beträgt 600 nm.

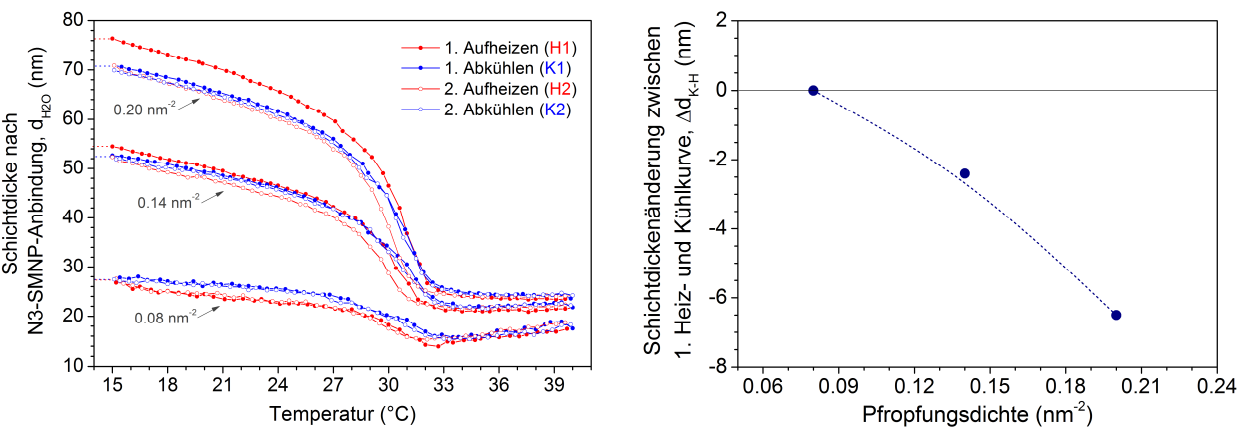
## A21 Temperaturabhängiges Schaltverhalten von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten vor und nach der CuAAC mit N3- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP



**Abbildung A21.1** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (H=Heizen, K=Kühlen) einer (a) Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $\sigma=0.20 \text{ nm}^{-2}$ ,  $N_{\text{Alk}}=3$ ), sowie von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) mit einer Pfropfungsdichte von (b)  $0.20 \text{ nm}^{-2}$ , (c)  $0.14 \text{ nm}^{-2}$  und (d)  $0.08 \text{ nm}^{-2}$  in Bezug auf Schichtdicke und Brechungsindex.



**Abbildung A21.2** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (H=Heizen, K=Kühlen) der Alkin-funktionalisierten PNIPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) vor und nach der CuAAC mit N3- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP bzgl. der gemessenen ellipsometrischen Winkel ( $\Delta$ ,  $\Psi$ ) für unterschiedliche Pfropfungsdichten: (a,b)  $0.20 \text{ nm}^{-2}$ , (c,d)  $0.14 \text{ nm}^{-2}$  und (e,f)  $0.08 \text{ nm}^{-2}$ .

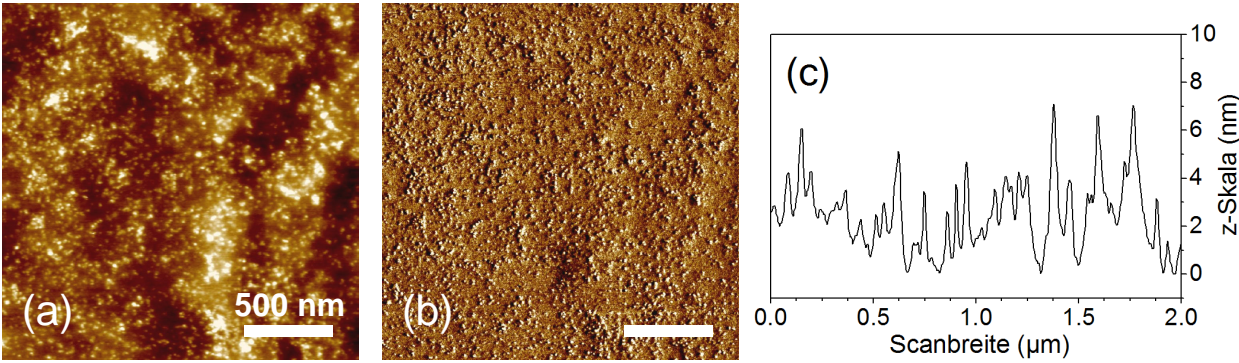


**Abbildung A21.3** Temperaturabhängiges Schaltverhalten (*in situ*) von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten ( $N_{\text{Alk}}=3$ ) mit unterschiedliche Pflöpfungsdichten: (links) Schichtdicke und (rechts) Schichtdickenänderung ( $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zwischen 1. Heiz- und Kühlkurve.

**A22 Quellverhalten unter Einfluss eines Magnetfeldes: Eigenschaften der dafür verwendeten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste**

**Tabelle A22.1** Eigenschaften der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste (P10E,  $N_{\text{Alk}}=3$ ), die für das Quell- bzw. Schaltexperiment mit einem externen Magnetfeld verwendet wurde: Pflöpfungsdichte ( $\sigma$ ), Schichtdicke ( $d$ ), Effektiver Brechungsindex ( $n_{632.8}$ ), Effektiver Extinktionskoeffizient ( $k_{632.8}$ ), NP-Konzentration, mittlerer quadratischer Fehler (MSE) und Oberflächenrauheit ( $R_q$ ).

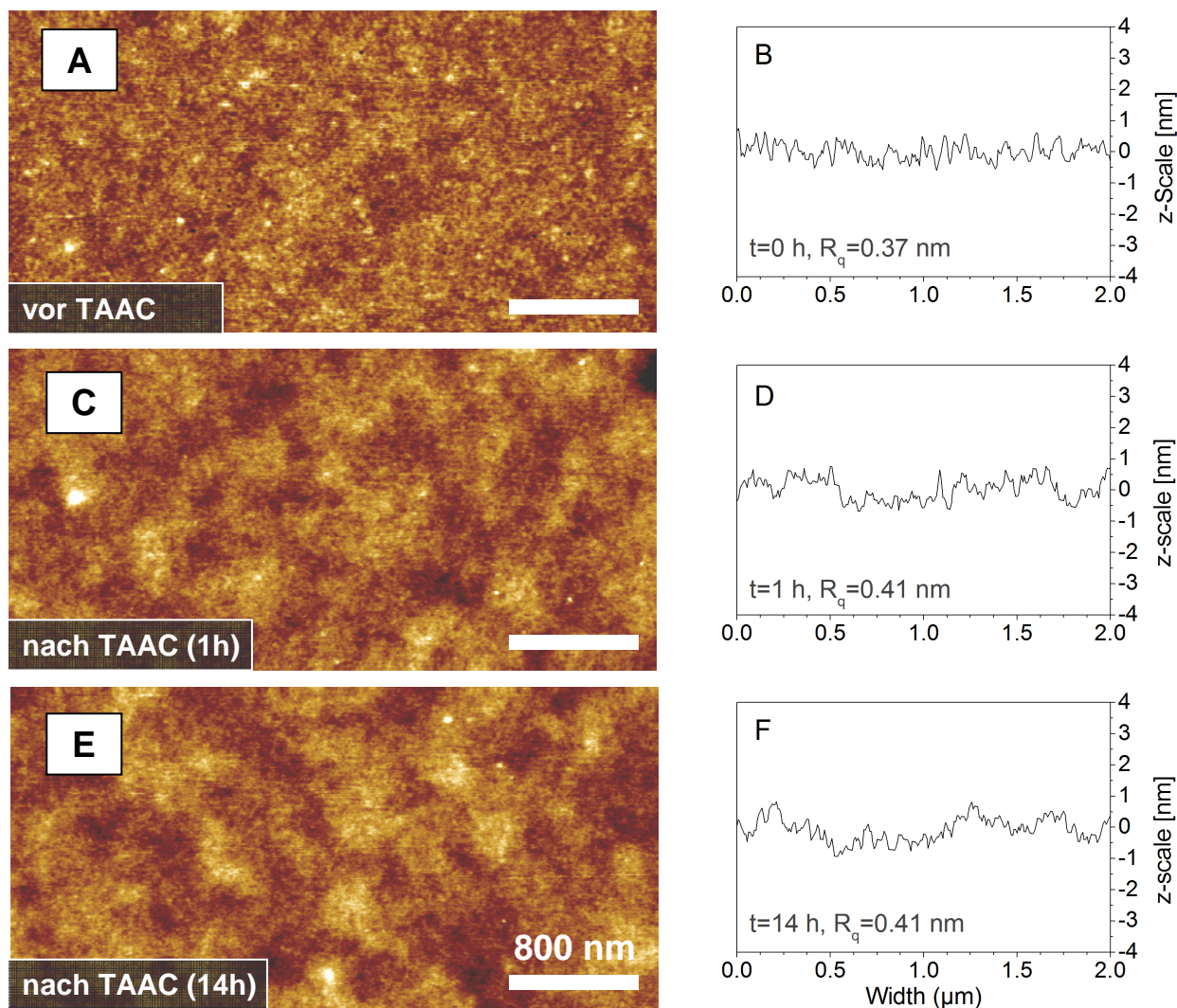
N3-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP	$\sigma$ (nm <sup>-2</sup> )	$d$ (nm)	$n_{632.8}$	$k_{632.8}$	NP (vol%)	MSE	$R_q$ (nm)
-	0.27	19.5	1.504	-	-	0.455	0.5
+	<b>0.27</b>	<b>19.9</b>	<b>1.528</b>	<b>0.010</b>	<b>2.8</b>	<b>0.537</b>	<b>1.8</b>



**Abbildung A22.1** (a) Oberflächenmorphologie, (b) Phasenkontrastbild und (c) Querschnittsprofil der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste ( $N_{\text{Alk}}=3$ ,  $\sigma=0.27\text{ nm}^{-2}$ , 2.8 vol% NP), die für das Quell- bzw. Schaltexperiment mit einem externen Magnetfeld verwendet wurde. Der Messbalken beträgt 500 nm.



## A23 Oberflächenmorphologie nach Kettenverlängerung via TAAC



**Abbildung A23.1** Oberflächenmorphologie (A, C, E) und Querschnittsprofil (B, D, F) einer Alkin-funktionalisierten-PNiPAAm-Bürste (P10,  $N_{\text{Alk}}=3$ ) vor (A, B) und nach (C-F) der Kettenverlängerung mit N3-PNiPAAm via TAAC für 1 h (C, D) und 14 h (E, F). Die Pfpfungsichte der Polymerbürste beträgt  $\sigma=0.18 \text{ nm}^{-2}$ .

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Präparationsmöglichkeiten von Polymerbürsten	12
2.2	Prinzipielles Reaktionsschema der verwendeten <i>grafting to</i> -Methode	13
2.3	Ausbildung unterschiedlicher Regime von aufgepfropften Polymerketten	15
2.4	Schematische Darstellung des Phasenübergangs in PNiPAAm	17
2.5	Allgemeine Mechanismus der „klassischen“ ATRP	19
2.6	Schematische Darstellung der 1,3-dipolaren Cycloaddition	22
2.7	Vergleich der von TAAC und CuAAC mit entsprechenden Reaktionsprodukten	22
3.1	Beeinflussung der Feldlinien im homogen Magnetfeld	26
3.2	Multidomänstrukturen und Magnetisierungskurven von magnetischen Stoffen	27
3.3	Abnahme der magnetischen Flussdichte außerhalb eines Permanentmagneten	29
3.4	Wachstumprozess von Nanopartikeln nach dem Modell von La Mer und Dinegar	31
3.5	Synthese von Ölsäure/Oleylamin stabilisierten (hydrophoben) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP	32
3.6	Übersicht an-/organischer Funktionalisierungsmöglichkeiten von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP	33
4.1	Schematischer Aufbau eines AFM-Experiments	36
4.2	Änderung des Polarisationszustandes eines Lichtstrahls bei Reflexion an einer Probe	37
4.3	Reflexion/Transmission eines Lichtstrahls an den Grenzflächen mehrerer Schichten	38
4.4	Schematischer Aufbau eines Ellipsometer-Setups	39
4.5	Schematischer Aufbau eines ATR-FTIR-Setups nach der SBSR-Methode	42
4.6	Schematischer Aufbau und Prinzip eines Photoelektronenspektrometers	43
4.7	Schematischer Aufbau und Prinzip eines Rasterelektronenmikroskops	44
4.8	Schematischer Aufbau und Prinzip eines Transmissionselektronenmikroskops	46
4.9	Schematischer Aufbau und Prinzip eines DLS-Setup	47
7.1	Verwendete Box- bzw. EMT-Modelle für die ellipsometrische Analyse	70
7.2	Verlauf der komplexen dielektrischen Funktion $\epsilon$ für ein Gauss-Oszillatormodell	73
8.1	Darstellung von <b>funktionalisierten</b> und <u>nicht</u> funktionalisierten Polymerbürsten	77
8.2	Verwendete Synthesestrategien zum Aufbau von bi-funktionalisiertem PNiPAAm	78
8.3	Anbindungsmechanismus von PNiPAAm mit <i>tert</i> -Butyl-geschützter Carboxygruppe	79
8.4	Anbindungsmechanismus von PNiPAAm mit endständiger Azid-funktionalität	80
8.5	Einfluss der Endgruppen auf das <i>grafting to</i> -Verhalten	81
8.6	Einfluss der Trimethylsilylschutzgruppe auf das <i>grafting to</i> -Verhalten	82
8.7	Normierte <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von bi-funktionalisiertem PNiPAAm	83
8.8	Temperaturabhängiges Schaltverhalten (nicht-)funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten	85
8.9	Temperaturabhängiges Schaltverhalten Alkin-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten	87
8.10	Temperaturabhängiges Schaltverhalten Alkin-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten	88
9.1	Darstellung der CuAAC von Alkin-funktionalisierten Polymerbürsten mit N3-RhB	91
9.2	$\Psi$ - bzw. $\Delta$ -Werte (trockener Zustand) N3-RhB-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten	93
9.3	Optische Konstanten der N3-RhB funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten	94
9.4	Änderung der $\Psi$ -Werte und Kalibrierbeziehung von N3-RhB-PNiPAAm-Filmen	96
9.5	Optische Konstanten und UV/VIS-Spektren N3-RhB-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten	97

9.6	Fluoreszenzemissionsspektren von N3-RhB-funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten	98
9.7	$\Psi$ - bzw. $\Delta$ -Werte ( <i>in situ</i> ) N3-RhB-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten	99
9.8	Optische Konstanten ( <i>in situ</i> ) der N3-RhB funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten	101
9.9	Temperaturabhängiges Schaltverhalten der N3-RhB funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten	102
9.10	Darstellung möglicher Wechselwirkungen in N3-RhB-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten	103
10.1	Schema der Kettenverlängerung von funktionalisierten Polymerbürsten mit N3-PNiPAAm	108
10.2	Schichtdickenänderung der (nicht-)funktionalisierten Polymerbürsten nach Kettenverlängerung	109
10.3	Einfluss der Anzahl an Alkylgruppen pro Kette auf die Kettenverlängerung	110
10.4	Kettenverlängerung von (pseudo)binären Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten	113
10.5	Temperaturabhängiges Schaltverhalten ( <i>in situ</i> ) vor und nach der Kettenverlängerung	116
10.6	Vergleich der Möglichkeiten: Kettenverlängerung vs. Anhebung der Pfropfungsdichte	117
11.1	TEM-Aufnahme und Größenverteilung synthetisierter Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP (OS/OA-beschichtet)	122
11.2	Funktionalisierung von OS/OA-beschichteten Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP mit PAA und Azidgruppen	122
11.3	Zetapotential und hydrodynamischer Durchmessers von PAA-beschichteten Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP	123
11.4	ATR-FTIR-Absorptionsspektren funktionalisierter Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Nanopartikel	124
11.5	Magnetische Momente und normierte Magnetisierung funktionalisierte Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP	125
11.6	Reaktionsschema zur Herstellung dünner Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP-PNiPAAm-Kompositfilme	126
11.7	SEM-Aufnahmen (InLens-Detektor) von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP-PNiPAAm-Kompositfilmen	127
11.8	Bildung homogen verteilter NP oder NP-Aggregate in NP-Polymer-Kompositfilmen	128
11.9	AFM-Aufnahmen von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP-PNiPAAm-Kompositfilmen	129
11.10	Anzahl der mittels AFM und REM ermittelten Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP pro Fläche	130
11.11	Optische Konstanten einer reinen PNiPAAm-Schicht und von reinem Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetit)	131
11.12	Optische Konstanten von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP-PNiPAAm-Kompositfilmen	132
11.13	Vergleich der ermittelten NP-Konzentration in den Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -PNiPAAm-Kompositfilmen	133
11.14	Einfluss der Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP auf Schichtdicke und Oberflächenrauheit	134
11.15	CuAAC von Alkin-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten mit N3-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP	135
11.16	AFM-Aufnahmen von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten	136
11.17	Darstellung möglicher Wechselwirkungen der N3-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP mit den PNiPAAm-Bürsten	137
11.18	AFM-Aufnahmen NP-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten unterschiedlicher Packungsdichte	139
11.19	Schematische Darstellung der verwendeten optischen Modelle mit und ohne <i>grade</i> -Funktion	140
11.20	Optische Konstanten Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten	142
11.21	Temperaturabhängiges Schaltverhalten ( <i>in situ</i> ) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten	143
11.22	Darstellung möglicher Wechselwirkungen Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP –funktionalisierten PNiPAAm-Bürsten	144
11.23	AFM-Aufnahmen für unterschiedlich kollabierte NP–funktionalisierte PNiPAAm-Bürsten	145
11.24	Temperaturabhängiges Schaltverhalten ( <i>in situ</i> ) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP-funktionalisierter PNiPAAm-Bürsten	147
11.25	Schematische Darstellung des Prinzips eines externen magnetfeldinduzierten Schalteffekts	148
11.26	Schematischer Aufbau der verwendeten Messzelle inkl. Probehalter und Magnet	149
11.27	Einfluss des Magnetfeldes auf die Schichtdicke einer NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste	150
11.28	Einfluss des Magnetfeldes auf die Schichtdicke einer NP-funktionalisierten PNiPAAm-Bürste	151
11.29	Induzierte magnetische Zugkraft auf einen einzelnen Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Nanopartikel	153
AB.1	Ausblick auf die Entwicklung weiterer Polymerbürstensysteme	163

## Abkürzungsverzeichnis

SI-Einheiten, deren Symbole sowie Zeichen und Kürzel aus chemischen und mathematischen Formeln sind in diesem Verzeichnis nicht aufgeführt.

Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> - Rasterkraftmikroskopie
ARGET	<i>Activators Regenerated by Electron Transfer</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> - abgeschwächte Totalreflexion
ATRA	<i>Atom Transfer Radical Addition</i> - radikalische Atomtransfer-Addition
ATRP	<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> - radikalische Atomtransfer-Polymerization
BDS	Breitband Dielektrische Spektroskopie
BG	Bruggemann
Bipy	Bipyridine
Bn <sub>2</sub> O	Dibenzylether
bzw.	beziehungsweise
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CDCl <sub>3</sub>	Deutiertes Chloroform
CRP	Controlled Radical Polymerization
CuAAC	Kuper(I)-katalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition
<i>d</i>	Dublett (NMR)
<i>dd</i>	Doppeldublett (NMR)
d.h.	das heißt
DA	Diodenarray
DBU	1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DEG	Diethylenglycol
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> - Dynamische Differenzkalorimetrie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	Deutiertes Dimethylsulfoxid
DMAP	4-Dimethylamino-pyridin

DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
et al.	und andere
EbriB	Ethyl- $\alpha$ -bromisobutyrat
EDC	3-(Ethyliminomethylidenamino)- <i>N,N</i> -dimethyl-propan-1-amin
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> -Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> -Elektronenenergieverlustspektroskopie
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EMT	Effektiv-Medium-Theorie
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
FT-IR	Fourier-Transformation Infrarot (Spektroskopie)
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelte Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
GPS	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
HDD	1,2-Hexadekandiol
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital - höchste unbesetzte Orbital eines Moleküls
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HS	<i>Head-Space</i>
ICAR	<i>Initiators for Continuous ActivatorRegeneration</i>
IEP	Isoelektrischer Punkt
<i>in situ</i>	am (Ursprungs-)Ort
<i>in vivo</i>	im Lebendigem
IR	Infrarot/Infrarotbereich, Wellenlängenbereich ca. 800 nm – 1 mm
LCST	<i>Lower Critical Solution Temperatur</i> - untere kritische Lösungstemperatur
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> - niedrigste unbesetzte Orbital eines Moleküls
mind.	mindestens
M-Feld	Magnetfeld
MCT	<i>Mercury Cadmium Telluride</i> - Quecksilber-Cadmium-Tellurid
MeOH	Methanol
Me <sub>6</sub> TREN	Tris[2-dimethylamino)-ethyl]amin

MG	Maxwell-Garnett
M <sub>N</sub>	Zahlenmittlere Molmasse
M <sub>N,th</sub>	kalkulierte zahlenmittlere Molmasse
MSE	<i>Mean Square Error</i> - mittlerer quadratischer Fehler
M <sub>W</sub>	Gewichtsmittlere Molmasse
N3-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetitnanopartikel mit Azidfunktionalisierung
N3-RhB	Rhodamin B mit Azidfunktionalisierung
N <sub>A</sub>	Avogadrokonstante oder -zahl
NHS	N-Hydroxysuccinimid
NIBS	<i>Non-Invasive Back-scatter</i> – Nicht-invasive Rückstreuung
NiPAAm	N-isopropylacrylamid
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernmagnetresonanzspektroskopie)
NP	Nanopartikel
OA	Oleylamin
OS	Ölsäure
P2VP	Poly-2-vinylpyridin
PAA	Polyacrylsäure
PAAm	Propylacrylamid
PDI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	Polydispersitätsindex
PEG/PEO	Polyethylenglycol/Polyethylenoxid
PGMA	Poly(glycidylmethacrylat)
PHPA	Poly(hydroxypropylacrylat)
PiPrO <sub>x</sub>	Polyoxazoline
PNiPAAm	Poly(N-Isopropylacrylamid)
PMAA	Poly(methacrylsäure)
PMDETA	Pentamethylethylentriamin
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i>
PRE	<i>Persistent Radical Effect</i> – verharrendes Radikal-Effekt
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylalkohol
q	Quartett
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	<i>Refractive Index</i> - Brechungsindex
R <sub>g</sub>	Trägheitsradius
R <sub>q</sub>	Rauigkeit („root mean square (RMS) roughness“)

RT	Raumtemperatur
<i>s</i>	Singulett (NMR)
SAM	Self-Assembled Monolayer
SBSR	<i>Single-Beam-Sample-Reference-Methode</i>
SCF	<i>Self Consistent Field Theories</i> - selbst-konsistente Feldrechnungen
SE	Sekundärelektronen, Spektroskopische Ellipsometrie
S <sub>N</sub>	Substitutionsreaktion
sog.	sogenannt
<i>t</i>	Triplett (NMR)
TAAC	temperaturinduzierte Alkin-Azid-Cycloaddition
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
T <sub>c</sub>	kritische Lösungstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur (bestimmt mit Wendepunktmethode)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS-	Trimethylsilyl-
TMS-SG	Trimethylsilylschutzgruppe
TPMA	Tris[(2-pyridyl)methyl]amin
UCST	Upper Critical Solution temperature – obere kritische Lösungstemperatur
UV/VIS	Ultraviolett / Visuell, Wellenlängenbereich ca. 400 – 800 nm
vol%	Volumenprozent
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i> - Vibrationsmagnetometer
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> - Röntgenphotoelektronenspektroskopie
z.B.	zum Beispiel

## Literaturverzeichnis

- [1] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nature Materials* **2010**, 9(2), 101–113.
- [2] T. P. Russel, *Science* **2002**, 297, 964–967.
- [3] A. Sidorenko, I. Tokarev, S. Minko and S. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12211–12216.
- [4] C. Xu, T. Wu, C. M. Drain, J. D. Batteas, M. J. Fasolka, K. L. Beers, *Macromolecules* **2006**, 39, 3359–3364.
- [5] M. Motornov, R. Sheparovych, R. Lupitskyy, E. MacWilliams, O. Hoy, I. Luzinov, S. Minko, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2307–2314.
- [6] E. B. Gowd, B. Nandan, M. K. Vyas, N. C. Bigall, A. Eychmüller, H. Schlörb and M. Stamm, *Nanotechnol.* **2009**, 20, 415302.
- [7] S. Reichelt, U. Gohs, F. Simon, S. Fleischmann, K.-J. Eichhorn and B. Voit, *Langmuir* **2008**, 24, 9392–9400.
- [8] A. Lendlein, H.Y. Jiang, O. Junger, R. Langer, *Nature* **2005**, 434(7035), 879–882.
- [9] T. Xie, *Nature* **2010**, 464(7286), 267–270.
- [10] M. Guenther, G. Gerlach, C. Corten, D. Kuckling, J. Sorber, G. Suchaneck, K.-F. Arndt, *Sensors and Actuators B* **2008**, 132, 471–476.
- [11] J. A. Crowe-Willoughby, J. Genzer, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 460–469.
- [12] I. Tokarev, S. Minko, *Soft Matter* **2009**, 5, 511–524.
- [13] S. Mendrek, A. Mendrek, H.-J. Adler, A. Dworak, D. Kuckling, *Macromolecules* **2009**, 42, 9161–9169.
- [14] R. Zimmermann, D. Kuckling, M. Kaufmann, C. Werner, J. F. L. Duval, *Langmuir* **2010**, 26, 18169–18181.
- [15] B. P. Binks, R. Murakami, *Nature Mater.* **2006**, 5, 865–869.
- [16] Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 813–816.
- [17] E. W. Edwards, M. Chanana, D. Wang, H. Möhwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 320–323.
- [18] W. S. Choi, H. Y. Koo, J. Y. Kim, W. T. S. Huck, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4504–4508.
- [19] Z. Zhu, E. Senses, P. Akcora, S. A. Sukhishvili, *ACS Nano* **2012**, 6(4), 3152–3162.
- [20] F. Zhou, W. T. S. Huck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 3815–3823.
- [21] W. J. Brittain, S. Minko, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 3505–3512.
- [22] R. Toomey, M. Tirrell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, 59, 493–517.
- [23] I. Amin, M. Steenackers, N. Zhang, A. Beyer, X. Zhang, T. Pirzer, T. Hugel, R. Jordan, A. Götzhäuser, *Small* **2010**, 6, 1623.
- [24] D. Aulich, O. Hoy, I. Luzinov, M. Brücher, R. Hergenröder, E. Bittrich, K.-J. Eichhorn, P. Uhlmann, M. Stamm, N. Esser, K. Hinrichs, *Langmuir* **2010**, 26, 12926–12932.



- [25] M. Agrawal, J. C. Rueda, P. Uhlmann, M. Müller, F. Simon, M. Stamm, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 1357-1364.
- [26] E. Bittrich, S. Burkert, M. Müller, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, P. Uhlmann, *Langmuir* **2012**, *28*, 3439-3448.
- [27] M. Van der Waarden, *J. Colloid Sci.* **1950**, *5*, 535.; *J. Colloid Sci.* **1951**, *6*, 443.
- [28] E. L. Mackor, J. H. Van der Waals, *J. Colloid Sci.* **1952**, *7*, 535.
- [29] M. Motornov, S. Minko, K.-J. Eichhorn, M. Nitschke, F. Simon, M. Stamm *Langmuir* **2003**, *19*, 8077-8085.
- [30] H. Retsos, G. Gorodyska, A. Kiriya, M. Stamm, C. Creton, *Langmuir* **2005**, *21*, 722-725.
- [31] E. Svetushkina, N. Pureskiy, L. Ionov, M. Stamm, A. Synytska, *Soft Matter* **2011**, *7*, 5691-5696
- [32] D. L. Huber, R. P. Manginell, M. A. Samara, B. I. Kim, B. C. Bunker, *Science* **2003**, *301*, 352-354.
- [33] P. Uhlmann, N. Houbenov, N. Brenner, K. Grundke, S. Burkert, M. Stamm, *Langmuir* **2007**, *23*, 57-64.
- [34] S. Burkert, E. Bittrich, M. Kuntzsch, M. Müller, K.-J. Eichhorn, P. Uhlmann, M. Stamm, *Langmuir* **2010**, *26*, 1786-1795.
- [35] C. Xue, B.-C. Choi, S. Choi, P. V. Braun, D. E. Leckband, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2394-2401.
- [36] N. Zhang, I. Amin, T. Pompe, R. Luxenhofer, C. Werner, R. Jordan, *Macromol. Biosci.* **2012**, *12*, DOI: 10.1002/mabi.201200026.
- [37] T. Okano, N. Yamada, M. Okuhara, H. Sakai, Y. Sakurai, *Biomaterials* **1995**, *16*, 297-303.
- [38] M. Ebara, M. Yamato, T. Aoyagi, A. Kikuchi, K. Sakai, T. Okano, *Tissue Eng.* **2004**, *10*, 1125-1135.
- [39] M. Nitschke, S. Gramm, T. Götze, M. Valtink, J. Drichel, B. Voit, K. Engelmann, C. Werner, *J. Biomed. Mat. Res. A* **2006**, *80*, 1003-1010.
- [40] M. D. Miller, G. L. Baker, M. L. Bruening, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1044*, 323-330.
- [41] T. K. Tam, M. Pita, M. Motornov, I. Tokarev, S. Minko, E. Katz, *Adv. Mater.* **2010**, *22*(16), 1863.
- [42] L. Ionov, M. Stamm, S. Diez, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1982-1987.
- [43] L. Ionov, V. Bocharova, S. Diez, *Soft Matter* **2009**, *5*, 67-71.
- [44] T. Korten, W. Birnbaum, D. Kuckling, S. Diez, *Nano Lett.*, **2012**, *12*, 348-358.
- [45] S. Gupta, M. Agrawal, P. Uhlmann, U. Oertel, M. Stamm, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8152-8158.
- [46] M. König, S. Gupta, P. Uhlmann, U. Oertel, M. Stamm, *Polymeric Materials: Science and Engineering* **2009**, *101*, 822-823.
- [47] S. Gupta, M. Agrawal, M. Conrad, N. A. Hutter, P. Olk, F. Simon, L. M. Eng, M. Stamm, R. Jordan, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *20*, 1756-1761.
- [48] P. Uhlmann, L. Ionov, N. Houbenov, M. Nitschke, K. Grundke, M. Motornov, S. Minko, M. Stamm, *Progress in Organic Coatings* **2006**, *55*, 168-174.

- [49] H. Retsos, A. Kiriy, V. Senkovskyy, M. Stamm, M. M. Feldstein, C. Creton, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2624–2628.
- [50] J. Draper, I. Luzinov, S. Minko, I. Tokarev, M. Stamm, *Langmuir* **2004**, *20*(10), 4064–4075.
- [51] L. Ionov, N. Houbenov, A. Sidorenko, M. Stamm, I. Luzinov, S. Minko, *Langmuir* **2004**, *20*(23), 9916–9919.
- [52] L. Ionov, A. Sidorenko, M. Stamm, S. Minko, B. Zdyrko, V. Klep, I. Luzinov, *Macromolecules* **2004**, *37*(19), 7421–7423.
- [53] N. Houbenov, S. Minko, M. Stamm, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5897–5901.
- [54] L. Ionov, N. Houbenov, A. Sidorenko, M. Stamm, S. Minko, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*(9), 1153–1160.
- [55] L. Ionov, S. Minko, M. Stamm, J. F. Gohy, R. Jerome, A. Scholl, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(27), 8302–8306.
- [56] L. Cheng, A. Liu, S. Peng, H. Duan, *ACS Nano* **2010**, *4*(10), 6098–6104.
- [57] O. Hoy, B. Zdyrko, R. Lupitskyy, R. Sheparovych, D. Aulich, J. F. Wang, E. Bittrich, K.-J. Eichhorn, P. Uhlmann, K. Hinrichs, M. Müller, M. Stamm, S. Minko, I. Luzinov, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*(14), 2240–2247.
- [58] L. Ionov, N. Houbenov, A. Sidorenko, M. Stamm, S. Minko, *Biointerphases* **2009**, *4*(2), FA45–FA49.
- [59] E. Bittrich, M. Kuntzsch, K.-J. Eichhorn, P. Uhlmann, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2010**, *48*, 1606–1615.
- [60] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [61] F. Rutjes and V. V. Fokin (Hrsg.), *Click Chemistry: In Chemistry, Biology and Macromolecular Science*, John Wiley & Sons LTD., **2013**.
- [62] N. Hadjichristidis, A. Hirao, Y. Tezuka, F. D. Prez (Hrsg.), *Highly Branched Functional Polymer Architectures by Click-Chemistry Strategies, Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [63] M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1968**, *2*, 1441–1455.
- [64] L. D. Taylor, L. D. Cerankowski, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 2551–2570.
- [65] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*(2), 163–249.
- [66] V. O. Aseyev, H. Tenhu, F. Winnik, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *196*, 1–85.
- [67] Y. Maeda, T. Nakamura, I. Ikeda, *Macromolecules* **2001**, *34*(5), 1391.
- [68] A. Sidorenko, S. Minko, K. Schenk-Meuser, H. Duschner, M. Stamm, *Langmuir* **1999**, *15*(24), 8349–8355.
- [69] F. Meersman, J. Wang, Y. Q. Wu, K. Heremans, *Macromol.* **2005**, *38*(21), 8923.
- [70] H. Cheng, L. Shen, C. Wu, *Macromolecules* **2006**, *39*(6), 2325.
- [71] Y. Katsumoto, T. Tanaka, H. Sato, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*(14), 3429–3435.
- [72] Y. Okada, F. Tanaka, *Macromolecules* **2005**, *38*(10), 4465.
- [73] K. N. Plunkett, X. Zhu, J. S. Moore, D. E. Leckband, *Langmuir* **2006**, *22*, 4259–4266.

- [74] H. Yim, M. S. Kent, S. Mendez, G. P. Lopez, S. Satija, Y. Seo, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3420–3426.
- [75] D. Kuckling, H.-J. P. Adler, K.-F. Arndt, L. Ling, W. D. Habicher, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 273–280.
- [76] M. Nitschke, S. Gramm, T. Götze, M. Valtink, J. Drichel, B. Voit, K. Engelmann, C. Werner, *J. Biomed. Mat. Res. A* **2007**, *80*, 1003–1010.
- [77] C. Corten, K. Kretschmer, D. Kuckling, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 756–765.
- [78] M. Kaufmann, Y. Jia, L. Renner, S. Gupta, D. Kuckling, C. Werner, T. Pompe, *Soft Matter* **2010**, *6*, 937–944.
- [79] N. Nasongkla, E. Bey, J. Ren, H. Ai, C. Khemtong, J. S. Guthi, S. F. Chin, A. D. Sherry, D. A. Boothman, J. Gao, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2427.
- [80] C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhang, Z. Guo, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9938.
- [81] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989.
- [82] Q. Dai, D. Berman, K. Virwani, J. Frommer, P.-O. Jubert, M. Lam, T. Topuria, W. Imaino, A. Nelson, *Nano Lett.* **2010**, *10*(8), 3216–3221.
- [83] A. Horechyy, N. E. Zafeiropoulos, B. Nandan, P. Formanek, F. Simon, A. Kiriya, M. Stamm, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7734–7741.
- [84] B. K. Kuila, M. S. Rama, M. Stamm, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1797–1800.
- [85] S. T. Milner, T. A. Witten, *Macromolecules* **1988**, *21*, 2610–2619.
- [86] B. Zhao, W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677.
- [87] J. Rühe, N. Knoll, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2002**, *C42*, 91.
- [88] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chemical Society Reviews* **2004**, *33*, 14.
- [89] R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühe, *Polymer Brushes*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [90] M. Buchmeiser (Hrsg.), *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [91] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schuwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H. A. Klok, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5437.
- [92] B. Radhakrishnan, R. Ranjan, W. J. Brittain, *Soft Matter* **2006**, *2*, 386.
- [93] M. Steenackers, R. Jordan, A. Küller, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2921–2925.
- [94] N. A. Hutter, M. Steenackers, A. Reitingier, O. Williams, J. A. Garrido, R. Jordan, *Soft Matter* **2011**, *7*, 4861–4867.
- [95] J. Habicht, M. Schmidt, J. Rühe, J. Johannsmann, *Langmuir* **1999**, *15*, 2460–2465.
- [96] R. Advincula, Q. Zhou, M. Park, S. Wang, J. Mays, G. Sakellariou, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Langmuir* **2002**, *18*(22), 8672–8684.
- [97] K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 276.
- [98] K. Matyjaszewski, *Macromol.* **2012**, *45*, 4015–4039.
- [99] S. Minko, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2006**, *46*, 397–420.
- [100] V. V. Tsukruk, *Progress in Polymer Science* **1997**, *22*, 247.

- [101] G. F. Belder, G. ten Brinke and G. Hadzioannou, *Langmuir* **1997**, *13*, 4102-4105.
- [102] P. Brandani, P. Stroeve, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9502.
- [103] M. Bialk, O. Prucker, J. Rühe, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *198-200*, 543-549.
- [104] S. Minko, R. D. Patil, M. Stamm, *Langmuir* **2002**, *18*, 289-296.
- [105] K. S. Iyer, I. Luzinov, *Macromol.* **2004**, *37*, 9538-9545.
- [106] B. O'Shaughnessy, D. Vavylonis, *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, R63-R99.
- [107] I. Luzinov, D. Julthongpiput, H. Malz, J. Pionteck, V. Tsukruk, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1043-1048.
- [108] L. J. Norton, V. Smigolova, M. U. Pralle, A. Hubenko, K. H. Dai, E. J. Kramer, S. Hahn, C. Begrlund, B. DeKoven, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1999-2008.
- [109] R. A. L. Jones, R. J. Lehnert, H. Schonherr, J. Vancso, *Polymer* **1999**, *40*, 525-530.
- [110] B. Zdyrko, S. K. Varshney, I. Luzinov, *Langmuir* **2004**, *20*, 6727-6735.
- [111] B. Zdyrko, O. Hoy, M. K. Kinnan, G. Chumanov, I. Luzinov, *Soft Matter* **2008**, *4*, 2213-2219.
- [112] C.-C. Han, T.-C. Wei, C. Wub, Y.-L. Liu, *Journal of Membrane Science* **2010**, *358*, 60-66.
- [113] J. H. Maas, M. A. Cohen Stuart, A. B. Sieval, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter, *Thin Sol. Film.* **2003**, *426*, 135-139.
- [114] M. Koethe, M. Müller, F. Simon, H. Komber, H.-J. P. Adler, *Colloid Surf. A* **1999**, *154*, 75-85.
- [115] B. Zdyrko, V. Klep, I. Luzinov, *Langmuir* **2003**, *19*, 10179-10187.
- [116] E. P. K. Currie, W. Norde, M. A. Cohen Stuart, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100*, 205-265.
- [117] B. Zdyrko, K. S. Iyer, I. Luzinov, *Polymer* **2006**, *47*, 272-279.
- [118] K. S. Iyer, B. Zdyrko, H. Malz, J. Pionteck, I. Luzinov, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6519-6526.
- [119] R. P. Wool, *Polymer Interfaces: Structure and Strength*, Hunser Publishers, München, **1995**, 102.
- [120] T. Wu, K. Emenko, J. Genzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9394-9395.
- [121] M. S. Kent, *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, *21*, 243-270.
- [122] K. Viswanathan, T. E. Long, T. C. Ward, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3655-3666.
- [123] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
- [124] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, New York, **1992**.
- [125] L. D. Unsworth, Z. Tun, H. Sheardown, J. L. Brash, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *281*, 112-121.
- [126] A. Halperin, *J. Phys. (Paris)* **1988**, *49*, 547.
- [127] E. B. Zhulina, O.V. Borisov, V. A. Pryamitsyn, T. M. Birshtein, *Macromolecules* **1991**, *24*, 140.
- [128] A. Karim, S. K. Satija, J. F. Douglas, J. F. Ankner, L. J. Fetters, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3407.
- [129] S. T. Milner, *Science* **1991**, *251*, 905-914.
- [130] S. Alexander, *J. Phys. (Paris)* **1977**, *38*, 983-987.
- [131] P. G. de Gennes, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069-1075.
- [132] A. N. Semenov, *Sov. Phys. JETP* **1985**, *61*, 733.
- [133] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Pryamitsyn, T. M. Birshtein, *Macromolecules* **1991**, *24*, 140-149.
- [134] M. A. Carignano, I. Szleifer, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5006-5018.
- [135] G.-L. He, H. Merlitz, J.-U. Sommer, C.-X. Wu, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6721-6730.

- [136] S.-Z. He, H. Merlitz, L. Chen, J.-U. Sommer, C.-X. Wu, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7845-7851.
- [137] C. Devaux, F. Cousin, E. Beyou, J.-P. Chapel, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4296-4300.
- [138] S. Zhou, S. Fan, S. C. F. Au-yeung, C. Wu, *Polymer* **1995**, *36*(7), 1341-1346.
- [139] M. F. Ottaviani, F. M. Winnik, S. H. Bossmann, N. J. Turro, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2476-2492.
- [140] G. Liu, G. Zhang, *Langmuir* **2005**, *21*, 2086-2090.
- [141] V.A. Baulin, A. Halperin, *Macromol. Theory Simul.* **2003**, *12*, 549-559.
- [142] Y. Hirokawa, T. J. Tanaka, *Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6379-6380.
- [143] K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5154-5158.
- [144] Y. C. Bae, S. M. Lambert, D. S. Soane, J. M. Prausnitz, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4403-4407.
- [145] Y. E. Kirsh, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 519-542.
- [146] J. Rodriguez-Hernandez, F. Checot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 691-724.
- [147] E. S. Gil, S. M. Hudson, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1173-1222.
- [148] G. Chen, A. S. Hoffmann, *Nature* **1995**, *373*, 49-52.
- [149] S. Huber, R. Jordan, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, *286*, 395-402.
- [150] N. Zhang, R. Luxenhofer, R. Jordan, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1963-1969.
- [151] T. M. Eggenhuisen, C. R. Becer, M. W. M. Fijten, R. Eckardt, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5132-5140.
- [152] J. S. Park, K. Kataoka, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3599-3609.
- [153] M. V. Deshmukh, A. A. Vaidya, M. G. Kulkarni, P. R. Rajamohanan, S. Ganapathy, *Polymer* **2000**, *41*, 7951-7960.
- [154] C. Xue, N. Yonet-Tanyeri, N. Brouette, M. Sferrazza, P. V. Braun, D. E. Leckband, *Langmuir* **2011**, *27*, 8810-8818.
- [155] Y. Akiyama, A. Kikuchi, M. Yamato, T. Okano, *Langmuir* **2004**, *20*, 5506-5511.
- [156] J. Yang, M. Yamato, T. Okano, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 189-193.
- [157] H. Yim, M. S. Kent, S. Mendez, S. S. Balamurugan, S. Balamurugan, G. P. Lopez, S. Satija, *Macromolecules* **2004**, *34*, 1994-1997.
- [158] H. Yim, M. S. Kent, S. Satija, S. Mendez, S. S. Balamurugan, S. Balamurugan, G. P. Lopez, *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 051801.
- [159] S. Balamurugan, S. Mendez, S. S. Balamurugan, M. M. J. O'Brien, G. P. Lopez, *Langmuir* **2003**, *19*, 2545-2549.
- [160] X. Zhu, C. Yan, F. M. Winnik, D. Leckband, *Langmuir* **2007**, *23*, 162-169.
- [161] S. Mendez, J. G. Curro, J. D. McCoy, G. P. Lopez, *Macromolecules* **2005**, *38*, 174-181.
- [162] V. A. Baulin, E. B. Zhulina, A. Halperin, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10977-10988.
- [163] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [164] H. G. Elias, *Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf, Heidelberg, **1996**.
- [165] H. G. Elias, *Makromoleküle*, 6. Aufl., 4 Bände, Wiley-VCH, Weinheim, **1999/2002**.
- [166] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.

- [167] M. S. Kharash, E. V. Jensen, W. H. Urry, *Science* **1945**, *102*, 128.
- [168] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [169] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [170] K. Matyjaszewski, J. H. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- [171] H. Fischer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1885.
- [172] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2006**, *254*, 155.
- [173] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.* **2000**, *760*, 207.
- [174] F. di Lena, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 959–1021.
- [175] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2249.
- [176] K. Min, H. F. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825–3830.
- [177] K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8131–8134.
- [178] G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 559–564.
- [179] J. Ye, R. Narain, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 676–681.
- [180] A. Narumi, K. Fuchise, R. Kakuchi, A. Toda, T. Satoh, S. Kawaguchi, K. Sugiyama, A. Hirao, T. Kakuchi, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1126–1133.
- [181] P.-E. Millard, N. Mougin, A. Böker, A. H. E. Müller, *ACS Symp. Ser.* **2009**, *1023*, 127.
- [182] L. Mueller, K. Matyjaszewski, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 180–185.
- [183] K. Matyjaszewski, M. J. Ziegler, S. V. Arehart, D. Greszta, T. Pakula, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 775.
- [184] S. Mendrek, A. Mendrek, H.-J. Adler, W. Walach, A. Dworak, D. Kuckling, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2488–2499.
- [185] B.-S. Kim, H. Gao, A. A. Argun, K. Matyjaszewski, P. T. Hammond, *Macromolecules* **2009**, *42*, 368–375.
- [186] K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, A. Kulfan, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5192.
- [187] P. L. Golas, K. Matyjaszewski, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26(11–12)*, 1116–1134.
- [188] R. Huisgen, A. Padwa (Hrsg.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, **1984**, 1.
- [189] K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863.
- [190] L. F. Tietze, G. Kettschau, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *189*, 1.
- [191] H. Waldmann, *Synthesis* **1994**, *6*, 535–551.
- [192] W.-Q. Fan, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 4, Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, Pergamon, Oxford, **1996**, 101.
- [193] R. Huisgen, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 613.
- [194] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633–645.
- [195] A. Michael, *J. Prakt. Chem.* **1893**, *48*, 94.
- [196] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Annalen der Chemie* **1928**, *460(1)*, 98–122.
- [197] *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66(5)*, 1103.
- [198] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**.
- [199] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle: eine Einführung*, Teubner, Stuttgart, **1994**.

- [200] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, Ltd., London, **1976**.
- [201] V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [202] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *1*, 51-68.
- [203] T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2853.
- [204] V. O. Rodionov, S. I. Presolski, S. Gardinier, Y. H. Lim, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12696.
- [205] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2250 – 2255; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210 – 2215.
- [206] S. Sun, P. Wu, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8331–8336.
- [207] P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Frechet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928–3932.
- [208] C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Science* **2005**, *309*, 1200–1205.
- [209] M. Malkoch, R. J. Thibault, E. Drockenmuller, M. Messerschmidt, B. Voit, T. P. Russell, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14942-14949.
- [210] R. Vukićević, U. Schwadtke, S. Schmücker, P. Schäfer, D. Kuckling and S. Beuermann, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 409–414.
- [211] D. Fournier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1369.
- [212] M.-A. Berthet, Z. Zarafshani, S. Pfeifer and J.-F. Lutz, *Macromolecules* **2010**, *43*, 44–50.
- [213] H. Nandivada, H. Y. Chen, L. Bondarenko, J. Lahann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3360.
- [214] S. Fleischmann, K. Hinrichs, U. Oertel, S. Reichelt, K. J. Eichhorn, B. Voit, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1177.
- [215] J. M. Spruell, M. Wolffs, F. A. Leibfarth, B. C. Stahl, J. Heo, L. A. Connal, J. Hu, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16698–16706.
- [216] V. Hong, S. I. Presolski, C. Ma, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9879–9883.
- [217] J. F. Lutz, H. G. Börner, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1.
- [218] A. J. Dirks, J. J. L. M. Cornelissen, F. L. van Delft, J. C. M. van Hest, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, F. P. J. T. Rutjes, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 1200.
- [219] J. A. Opsteen, J. C. M. van Hest, *Macromol. Eng.* **2007**, *4*, 2645.
- [220] L. Nebhani, C. Barner-Kowollik, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3442–3468.
- [221] R. K. Iha, K. L. Wooley, A. M. Nystrom, D. J. Burke, M. J. Kade, C. J. Hawker, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620–5686.
- [222] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402 – 1437.
- [223] K. J. Klabunde, S. Winecki, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **2001**, 223.
- [224] E. Roduner, *Nanoscopic Materials: Size-Dependent Phenomena*, RCS Publishing, Cambridge, **2006**.
- [225] J. Z. Zhang, C. Noguez, *Plasmonics* **2008**, *3*, 127.
- [226] S. Gupta, M. Agrawal, P. Uhlmann, F. Simon, M. Stamm, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 504-509.
- [227] Sergey P. Gubin (Hrsg.), *Magnetic Nanoparticles*, Wiley-VCH, Berlin, **2009**.

- [228] R. Hao, R. Xing, Z. Xu, Y. Hou, S. Gao, S. Sun, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2729–2742.
- [229] G. R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2–40
- [230] D. Yoo, J.-H. Lee, T.-H. Shin, J. Cheon, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 863–874.
- [231] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, **1995**, 1300ff.
- [232] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242 – 1266.
- [233] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1770-178.
- [234] D. Jales, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1998**.
- [235] J.-I. Park, N.-J. Kang, Y. Jun, S. J. Oh, H. C. Ri, J. Cheon, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 543–547.
- [236] J. Cheon, N.-J. Kang, S.-M. Lee, J.-H. Yoon, S. J. Oh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1950–1951.
- [237] Y. Jun, Y.-M. Huh, J.-S. Choi, J.-H. Lee, H.-T. Song, S. J. Kim, S. Yoon, K.-S. Kim, J.-S. Shin, J.-S. Suh, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5732–5733.
- [238] Y. Jun, J. Choi, J. Cheon, *Chem. Commun.* **2007**, 1203–1214.
- [239] G. P. Hatch, R. E. Stelter, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *225*, 262-276.
- [240] V. Schaller, U. Kräling, C. Rusu, K. Petersson, J. Wipenmyr, A. Krozer, G. Wahnström, A. Sanz-Velasco, P. Enoksson, C. Johansson, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 093918.
- [241] T. Goto, H. Watarai, *Langmuir* **2010**, *26*(7), 4848–4853.
- [242] P. Eberhardt, Dissertation, *Entwicklung eines mikrofluidischen Systems zur Handhabung von Magnetitpartikeln*, **2008**, Universität Karlsruhe.
- [243] E. M. Purcell, *Electricity and Magnetism*, 4. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, **1989**, 291.
- [244] J.-O. Song, R. M. Henry, R. M. Jacobs, L. F. Francis, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 093903.
- [245] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- [246] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [247] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1879**, *22*, 289.
- [248] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, Chichester, **1990**, 263.
- [249] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204; S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273.
- [250] A. Bee, R. Massart, S. Neveu, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *149*, 6.
- [251] Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, P. Stroeve, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2209.
- [252] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature* **2005**, *437*, 121.
- [253] T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, *8*, 927-934.
- [254] E. Kang, J. Park, Y. Hwang, M. Kang, J. G. Park, T. Hyeon, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13932.
- [255] S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N. M. Hwang, J. G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12571.
- [256] J. Xie, S. Peng, N. Brower, N. Pourmand, S. X. Wang, S. Sun, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*(5), 1003–1014.



- [257] D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Chap. 4, Royal Society of Chemistry, London, **1988**.
- [258] Z. Xu, C. Shen, Y. Hou, H. Gao, S. Sun, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1778.
- [259] J. Park, K. J. An, Y. S. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891.
- [260] M. V. Kovalenko, M. I. Bodnarchuk, R. T. Lechner, G. Hesser, F. Schäffler, W. Heiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6352.
- [261] T. Zhang, J. Ge, Y. Hu, Y. Yin, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3203-3207.
- [262] Q. Dai, M. Lam, S. Swanson, R.-H. R. Yu, D. J. Milliron, T. Topuria, P.-O. Jubert, A. Nelson, *Langmuir* **2010**, *26*(22), 17546–17551.
- [263] H. B. Na, I. S. Lee, H. Seo, Y. I. Park, J. H. Lee, S. W. Kim, T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2007**, *48*, 5167-5169.
- [264] B. Schöpf, T. Neuberger, K. Schulze, A. Petri, M. Chastellain, M. Hofmann, H. Hofmann, B. von Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *293*, 411.
- [265] A. P. Zhu, L. H. Yuan, S. Dai, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5432.
- [266] X. Shi, S. H. Wang, S. D. Swanson, S. Ge, Z. Cao, M. E. Van Antwerp, K. J. Landmark, J. R. Baker, Jr, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1671–1678.
- [267] I. Garcia, N. E. Zafeiropoulos, A. Janke, A. Tercjak, A. Eceiza, M. Stamm, I. Mondragon, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *45*, 925-932.
- [268] I. Garcia, A. Tercjak, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, I. Mondragon, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2361-2365.
- [269] K. Chen, J. Xie, H. Xu, D. Behera, M. H. Michalski, S. Biswal, A. Wang, X. Chen, *Biomaterials* **2009**, *30*, 6912–6919.
- [270] X. He, X. Wu, X. Cai, S. Lin, M. Xie, X. Zhu, D. Yan, *Langmuir* **2012**, *28*(32), 11929–11938.
- [271] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064–2110.
- [272] X. Huang, A. Schmucker, J. Dyke, S. M. Hall, J. Retrum, B. Stein, N. Remmes, D. V. Baxter, B. Dragnea, L. M. Bronstein, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4231–4239.
- [273] J. Xie, C. Xu, N. Kohler, Y. Hou, S. Sun, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3163.
- [274] Y. Sahoo, A. Goodarzi, M. T. Swihart, T. Y. Ohulchanskyy, N. Kaur, E. P. Furlani, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3879.
- [275] Z. P. Chen, Y. Zhang, S. Zhang, J. G. Xia, J. W. Liu, K. Xu, N. Gu, *Colloids Surf. A* **2008**, *316*, 210.
- [276] R. Weissleder, K. Kelly, E. Y. Sun, T. Shtatland, L. Josephson, *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23*(11), 1418.
- [277] E. Y. Sun, L. Josephson, K. A. Kelly, R. Weissleder, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*(1), 109.
- [278] M. A. White, J. A. Johnson, J. T. Koberstein, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11356-11357.
- [279] H. He, Y. Zhang, C. Gao, J. Wu, *Chem. Commun.* **2009**, 1655–1657.

- [280] W. S. Seo, J. H. Lee, X. M. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura, H. J. Dai, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 971.
- [281] Y. Klichko, M. Liong, E. Choi, S. Angelos, A. E. Nel, J. F. Stoddart, F. Tamanoi, J. I. Zink, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, S2-S10.
- [282] Z. Xu, Y. Hou, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8698.
- [283] S. Peng, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4155.
- [284] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. Sun, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 379.
- [285] H. Zeng, S. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 391.
- [286] N. Zhao, M. Gao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 184.
- [287] H. Zhang, J. Han, B. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1–18.
- [288] Y. W. Jun, J. H. Lee, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5122.
- [289] H. B. Na, I. C. Song, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2133.
- [290] R. Weissleder, A. Moore, U. Mahmood, R. Bhorage, H. Benveniste, E. A. Chiocca, J. P. Basilion, *Nat. Med.* **2000**, *6*, 351.
- [291] J. R. McCarthy, K. A. Kelly, E. Y. Sun, R. Weissleder, *Nanomedicine* **2007**, *2*, 153.
- [292] A. Jordan, K. Maier-Hauff, P. Wust, B. Rau, M. Johannsen, *Der Onkologe* **2007**, *13*, 894-902.
- [293] R. B. Campbell, *Nanomedicine* **2007**, *2*, 649.
- [294] J. Dobson, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 139.
- [295] A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12486.
- [296] I. Safarik, M. Safarikova, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 737.
- [297] A. Ethirajan, U. Wiedwald, H. G. Boyen, B. Kern, L. Han, A. Klimmer, F. Weigl, G. Kästle, P. Ziemann, K. Fauth, J. Cai, R. J. Behm, A. Romanyuk, P. Oelhafen, P. Walther, J. Biskupek, U. Kaiser, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 406.
- [298] C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 203.
- [299] S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, Wiley-VCH Weinheim, **1996**.
- [300] B. Bhushan, *Handbook of Nanotechnology*, 2. Auflage, Springer, Berlin, **2006**.
- [301] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, **1977**.
- [302] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2007**.
- [303] H. G. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*, Springer-Verlag GmbH & Co. KG, Heidelberg, **2005**.
- [304] T. W. H. Oates, E. Christalle, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 182-187.
- [305] Y. Mikhaylova, L. Ionov, J. Rappich, M. Gensch, N. Esser, S. Minko, K.-J. Eichhorn, M. Stamm and K. Hinrichs, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 7676-7682.
- [306] K. Hinrichs, K.-J. Eichhorn, *Spectroscopy Europe* **2007**, *19*, 11-14.

- [307] M. Schubert, C. Bundesmann, G. Jakopic, H. Maresch, H. Arwin, N.-C. Persson, F. Zhang, *Thin Solid Films* **2004**, 455-456, 295-300.
- [308] H. Arwin, *Thin Solid Films* **1998**, 313-314, 764-774.
- [309] E. H. Korte, U. Schade, W. B. Peatman and A. Röseler, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 665-671.
- [310] P. N. Angelova, K. Hinrichs, I. L. Philipova, K. V. Kostova, D. T. Tsankov, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 1253-1259.
- [311] A. Albersdörfer, G. Elender, G. Mathe, K. R. Neumaier, P. Paduschek, and E. Sackmann, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 2930.
- [312] U. P. Fringeli, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, New York, **2000**.
- [313] M. Müller, T. Rieser, K. Lunkwitz, J. Meier-Haack, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 607-611.
- [314] M. Müller, *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications*, American Scientific Publishers, Stephenson Ranch, CA, **2002**.
- [315] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: principles and applications*, Springer Series in Solid State Sciences 82, 2. Auflage, Springer, Berlin, **1996**.
- [316] A. Einstein, *Ann. Physik* **1905**, 17, 132.
- [317] D. Pleul, F. Simon, M. Stamm (Hrsg.), *Polymer Surfaces and Interfaces*, Springer, Berlin, **2008**, 75.
- [318] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences 1, 2. Auflage, Springer, Berlin, **1998**.
- [319] J. Ackermann, *Handbuch SUPRA(VP) und ULTRA*, Carl Zeiss NTS GmbH, **2004**.
- [320] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy*, 5. Ausgabe, Springer, New York, **2008**.
- [321] M. v. Heimendahl, *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, **1970**.
- [322] M. Marko, C. Hsieh, R. Schalek, J. Frank, C. Mannella, *Nature Methods* **2007**, 4, 215-217.
- [323] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*, Dover Publications, Mineola, N.Y., **2000**.
- [324] *Zetasizer Nano Series User Manual*, Malvern Instruments Ltd., **2003-2004**.
- [325] X. Wei, W. Chen, X. Chen, T. P. Russell, *Macromolecules* **2010**, 43, 6234-6236.
- [326] B. Carboni, A. Benalil, M. Vaultier, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3736-3741.
- [327] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, **1997**.
- [328] U. Teschner, *Phys. Stat. Sol. A* **1990**, 121(2), S. 641-656.
- [329] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, O. Hunderi, *Appl. Opt.* **1981**, 20(1), 26-31.
- [330] D. De Sousa Meneses, M. Malki, & P. Echegut, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, 352, 769.
- [331] Y.-H. La, E. W. Edwards, S.-M. Park, P. F. Nealey, *Nano Lett.* **2005**, 5(7), 1379-1384.
- [332] V. Dugas, Y. Chevalier, *Langmuir* **2011**, 27, 14188-14200.
- [333] G. Wallraff, J. Hutchinson, W. Hinsberg, F. Houle, P. Seidel, R. Johnson, W. Oldham, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1994**, 12(6), 3857-3862.
- [334] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5188.

- [335] E. F. V. Scriven (Hrsg.), *Azides and Nitrenes: Reactivity and Utility*, Academic Press, Orlando (FL), **1984**.
- [336] Francis A. Carey, Richard J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis*, 5. Auflage, Springer, **2007**, 944-946.
- [337] M.B. Smith, J. March, *March's advanced organic chemistry reactions, mechanisms and structure*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **2001**, 293ff.
- [338] A.J. Zielińska, Dissertation, *Cross-linking and modification of saturated elastomers using functionalized azides*, Universität Twente, Niederlande, **2011**.
- [339] N. L. Jeon, I. S. Choi, G. M. Whitesides, N. Y. Kim, P. E. Laibinis, Y. Harada, K. Finnie, G. S. Girolami and R. G. Nuzzo, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4201.
- [340] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163.
- [341] S. Bekiranov, R. Bruinsma, P. Pincus, *Phys. Rev. E* **1997**, 55, 577-585.
- [342] C. Spiteri, J. E. Moses, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 33 – 36.
- [343] H. Nishikiori, T. Fujii, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3680–3687.
- [344] J. P. Collman, M. Zhong, C. Zhang, S. Costanzo, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7892–7897.
- [345] S. Ciampi, T. Bocking, K. A. Kilian, M. James, J. B. Harper, J. J. Gooding, *Langmuir* **2007**, 23, 9320–9329.
- [346] R. W. Carpick, T. M. Mayer, D. Y. Sasaki, A. R. Burns, *Langmuir* **2007**, 16, 4639.
- [347] K. Kemnitz, N. Tamai, I. Yamazaki, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5094–5101.
- [348] G. Tóth, C. R. Watts, R. F. Murphy, S. Lovas, *Proteins Struct. Funct. Genet.* **2001**, 43, 373–381.
- [349] P. Ottiger, C. Pfaffen, R. Leist, S. Leutwyler, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 2937–2943.
- [350] M. F. Perutz, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1993**, 345, 105.
- [351] J. Kemmink, T. E. Creighton, *J. Mol. Biol.* **1995**, 243, 251–260.
- [352] G. A. Worth, R. C. Wade, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17473–17482.
- [353] G. B. Strambini, M. Gonnelli, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 1089–1093.
- [354] A. PENZKOFER and Y. L. U, *Chemical Physics* **1986**, 103, 399-405.
- [355] Th. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 437, 55–75.
- [356] M. R. Nejadnik, C. D. Garcia, *Colloids Surf. B* **2011**, 82, 253–257.
- [357] M. H. Palmer, R. H. Findlay, A. J. Gaskell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 4, 420.
- [358] A. R. Katritzky, S. K. Singh, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9077–9079.
- [359] G. Molteni, A. Ponti, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2770–2774.
- [360] J. Mulzer, *Org. Synth. Highlights* **1991**, 77–95.
- [361] L. Canalle, S. Van Berkel, L. De Haan, J. van Hest, *Adv. Func. Mater.* **2009**, 19, 3464.
- [362] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. Chastain (Hrsg.) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, **1992**.
- [363] W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **2002**, 70, 1.
- [364] M. Xue, S. Wang, K. Wu, J. Guo, Q. Guo, *Langmuir* **2011**, 27(1), 11–14.
- [365] L. Zhang, R. He, H.-C. Gu, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 2611–2617.

- [366] K. C. See, J. B. Spicer, J. Brupbacher, D. Zhang, T. G. Vargo, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2693-2698.
- [367] J. C. Maxwell–Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1904**, *203*, 385.
- [368] K.-J. Eichhorn, Dissertation, Beiträge zur Anwendung der Ellipsometrie zur Untersuchung von dünnen oxidischen Deckschichten auf Eisen und Stahl in Modellatmosphären, Technische Universität Dresden, Dresden, **1985**.
- [369] T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1979**, *18*, 1043.
- [370] D. R. Huffman, J. L. Stapp, *Interstellar Dust and Related Topics*, J. M. Greenberg, H. C. Van de Hulst (Hrsg.), Springer, NY, **1973**, 297–301.
- [371] W. Seth Horne, Maneesh K. Yadav, C. David Stout, and M. Reza Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15366-15367.
- [372] F. Shi, S. Liu, H. Gao, N. Ding, L. Dong, W. Tremel, W. Knoll, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1927–1930.
- [373] V. Vogel, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2006**, *35*, 459–488.
- [374] E. Evans, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2001**, *30*, 105–28.
- [375] M. Grandbois, M Beyer, M. Rief, C. S. Hauke, H. E. Gaub, *Science* **1999**, *283*, 1727–1730.
- [376] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581-3610.

## Veröffentlichungen

“Spectroscopic ellipsometry of superparamagnetic nanoparticles in thin films of poly(*N*-isopropylacrylamide)”, S. Rauch, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, P. Uhlmann, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2012**, *30*(4), 041514.

“Temperature responsive polymer brushes with clicked rhodamine B: synthesis, characterization and swelling dynamics studied by spectroscopic ellipsometry”, S. Rauch, K.-J. Eichhorn, U. Oertel, M. Stamm, D. Kuckling, P. Uhlmann, *Soft Matter*, **2012**, *8*, 10260.

“Temperature-sensitive swelling behavior of thin poly(*N*-isopropylacrylamide) Brushes studied by in-situ infrared spectroscopic ellipsometry”, Furchner, A.; Bittrich, E.; Rauch, S.; Uhlmann, P.; Hinrichs, K., *Polym. Mat.: Sci. Eng.*, *107*, **2012**. S. 372-373.

“The distribution of hydrophobized inorganic nanoparticles in thermoresponsive polymer nanocomposite films investigated by Scanning Probe and Electron Microscopy”, J. K. G. Bunk, A. Drechsler, S. Rauch, P. Uhlmann, M. Stamm, R. Rennekamp, *European Polymer Journal*, Manuskript akzeptiert am 28.01.2013.

“Chain Extension of Stimuli-Responsive Polymer Brushes: A general Strategy to overcome the Drawbacks of the "Grafting-to" Approach”, S. Rauch, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, D. Kuckling, P. Uhlmann, *Advanced Functional Materials*, Manuskript eingereicht am 08.03.2013.

## Beiträge auf Wissenschaftlichen Konferenzen

“Spectroscopic ellipsometry analysis of responsive poly(*N*-isopropylacrylamide) systems with incorporated magnetic nanoparticles”, S. Rauch, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, P. Uhlmann, 6th Workshop Ellipsometry, 21.-24. Februar, **2011**, Berlin, Deutschland.

“Characterization of the optical properties of PNiPAAm brushes via ex-situ infrared spectroscopic ellipsometry”, A. Furchner, D. Aulich, E. Bittrich, S. Rauch, K. Hinrichs, 6th Workshop Ellipsometry, 21.-24. Februar, **2011**, Berlin, Deutschland.

“Nanoparticle distribution of poly(*N*-isopropylacrylamide) and superparamagnetic nanoparticles”, J. K. G. Bunk, S. Rauch, A. Drechsler, P. Uhlmann, R. Rennekamp, M. Stamm, Eurofillers International Conference, 21.-25. August, **2011**, Dresden, Deutschland.

“Hard matter meets thin polymer films - Spectroscopic ellipsometry as a versatile tool to investigate properties of responsive poly(*N*-isopropylacrylamide) systems with incorporated magnetic nanoparticles”, S. Rauch, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, P. Uhlmann, 30. Oktober – 4. November, **2011**, Nashville, TN, USA.

“Optical, magnetic, and magneto-optical properties of layered and embedded Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles”, S. Rauch, K. Mok, M. Helm, H. Schmidt, K.-J. Eichhorn, P. Uhlmann, 7th Workshop Ellipsometry, 5.-7. März, **2012**, Leipzig, Deutschland.





# Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde in der Zeit von November 2008 bis Dezember 2012 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Manfred Stamm am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. in der Abteilung Nanostrukturierte Materialien angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden vom 23. Februar 2011 an.

Freital, den 17. März 2013

Sebastian Rauch